

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Estudo da influência de diferentes
parâmetros na formação do filme protetor
no aço-carbono API 5L X-65**

André Carreira

MESTRADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

**Dissertação orientada por:
Professor Doutor Carlos Nieto de Castro**

2016

Agradecimentos

Os meus primeiros agradecimentos são dirigidos à coordenação da química tecnológica e ao ISQ por esta oportunidade.

Um agradecimento ao meu orientador, o Professor Carlos Castro pela disponibilidade e atenção.

Agradeço também aos colegas do LabMat pelo constante apoio, em especial à minha orientadora no instituto, Marisa, à Dra. Paula Gorjão e à Dra. Ana Cabral pela disponibilidade, atenção, paciência. Estou-vos muito agradecido por todos os conhecimentos transmitidos e pela confiança que depositaram em mim ao longo do ano.

Agradeço aos meus pais Gabriel e Maria que estiveram sempre ao meu lado para tudo o que eu precisasse, assim como à minha irmã Ana, ao meu cunhado Luís, aos meus sobrinhos Luís, Hugo e Guilherme, ao meu filho Edson e à minha companheira Cristina, que apesar de longe está sempre ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço aos meus colegas e amigos de curso David, Maria, Francisco, Adhan, Miguel, Sara e Janeiro que fizeram esta caminhada comigo e que me proporcionaram grandes momentos e aos meus amigos Valter, Ruben, Marcos, Moreno, Samuca, Márcio T-mac, Euclides, Fábio, e Eduardo pelo apoio incondicional.

O meu último agradecimento é para todos os que eu não citei o nome, amigos, professores e colegas que me fizeram crescer como pessoa.

Resumo

Os filmes protetores no aço carbono (API 5L X65), sejam eles o carbonato de ferro ou o inibidor adsorvido, foram estudados pelas técnicas de LPR e EIS com o fim de calcular taxas de corrosão e eficiências de inibidor.

Os testes foram efetuados usando um eletrodo cilíndrico rotativo (*RCE*) sob condições de fluxo hidrodinâmico em soluções de *brine* sintéticas saturadas de CO_2 . O inibidor de corrosão, utilizado foi um comercial composto essencialmente por aminas quarternárias e imidazolinás.

As taxas de corrosão diminuíram com a concentração de ferro em solução. De seguida estudaram-se duas concentrações de ferro em solução, nomeadamente 50 ppm e 150 ppm, tendo-se obtido, após a adição do inibidor, uma taxa de corrosão abaixo de 0.1mm.ano^{-1} para ambos os casos e eficiências de inibidor superiores a 93%.

Outro dos parâmetros estudados foi a turbulência do fluxo (400rpm e 1000rpm), e verificou-se que com o aumento da turbulência a taxa de corrosão também aumenta. A eficiência do inibidor nestas condições atingiu os 99% com uma taxa de corrosão de 0.1mm.ano^{-1} .

O efeito da temperatura também foi estudado, tornando-se a taxa de corrosão mais elevada com o aumento da temperatura até aos 70°C , sofrendo um decréscimo quando se atinge os 80°C . As eficiências de inibidor obtidas ultrapassaram os 96% apresentando uma taxa de corrosão de 0.1mm.ano^{-1} .

As curvas de Tafel obtidas para os diferentes ensaios indicam que este inibidor atuou na superfície do metal ao nível das reações anódicas e catódicas.

Palavras-chave: Corrosão por CO_2 ; Aço Carbono; Inibidor de corrosão; Carbonato de ferro; EIS; LPR

Abstract

The protector film in carbon-steel (API 5L X65), iron carbonate and adsorbed molecules of inhibitor, was studied by the LPR and EIS techniques with the purpose to calculate corrosion rate's and inhibitor efficiency's.

The tests were conducted using a rotating cylindrical electrode (RCE) in a salt brine solution saturated with CO₂, under turbulent flow conditions. The inhibitor used was a commercial inhibitor based on quaternary ammonium chloride and imidazolines.

The corrosion rates decreased with the increase of iron content in the solution. Then two concentrations have been chosen and after the inhibitor addition the corrosion rates are below 0.1mm.ano⁻¹ and for the both case's the inhibitor efficiency exceeded the 93%.

Another parameter in study was the fluid turbulence (400rpm e 1000rpm), and it has been observed that, with the increase on turbulence the corrosion rate increases too. In this conditions the inhibitor efficiency reached the 99% with a corrosion rate under 0.1mm.ano⁻¹.

The effect of temperature was studied too, and the corrosion rate increased with temperature until the 70°C, suffering a decrease when the 80°C is reached. The inhibitor efficiency exceeded the 96% with a corrosion rate under 0.1mm.ano⁻¹.

The Tafel polarizations obtained for the different tests indicate that the inhibitor acted in the material surface on anodic and cathodic reactions.

Keywords: CO₂ corrosion; Carbon Steel; corrosion inhibitor; iron carbonate; EIS; LPR

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo.....	iii
Palavras-chave.....	iii
Abstract	iv
Keywords.....	iv
Índice de Figuras	viii
Índice de Gráficos.....	ix
Índice de Tabelas.....	x
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xii
Símbolos	xii
Abreviaturas	xiii
Enquadramento do trabalho na instituição	xiv
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do Problema	1
1.2. Processos Corrosivos.....	2
1.2.1. Velocidade de corrosão.....	4
1.3. Tipos de corrosão	5
1.3.1. Tipos de corrosão por CO ₂	6
1.4. Reações eletroquímicas envolvidas na corrosão por CO ₂	7
1.4.1. Reação anódica	7
1.4.2. Reação catódica	8
1.5. A química da solução e outros parâmetros ambientais.....	10
1.6. Filmes Protetores	12
1.7. Efeito do fluxo do fluido/ <i>brine</i>	14
1.7.1. Tensão de cisalhamento.....	14
1.7.2. Viscosidade.....	15
1.7.3. Tipo de fluxo	15
1.7.4. Eléctrodo cilíndrico rotativo (<i>RCE</i>)	16
1.7.5. Fluxo laminar e turbulento (<i>RCE</i>)	16
1.7.6. Transferência de Massa (<i>RCE</i>)	17
1.7.7. Tensão de cisalhamento (<i>RCE</i>)	18
1.7.8. Taxa de rotação vs. velocidade do fluido na tubagem.....	18
1.8. Inibidores de corrosão	19

1.8.1.	Inibidor de corrosão orgânico	20
2.	Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos	22
2.1.	Potencial de Circuito Aberto (potencial de corrosão).....	22
2.2.	Curvas de Polarização.....	23
2.3.	Extrapolação de Tafel.....	23
2.4.	Resistência de Polarização Linear (RPL)	25
2.5.	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (<i>EIS</i>).....	26
2.5.1.	Alguns circuitos equivalentes em corrosão por CO ₂	27
2.6.	Monitorização da corrosão por CO ₂	28
3.	Materiais e métodos de análise	29
3.1.	Variáveis	29
3.2.	Caracterização do eletrólito	29
3.3.	Sistema Eletroquímico	31
3.4.	Caracterização do eletrodo de trabalho	32
3.5.	Técnicas de Análise	34
4.	Tratamento de Resultados	35
4.1.	Efeito da concentração de Ferro na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor.....	35
4.1.1.	Sistema 50 ppm Fe ²⁺	36
4.1.2.	Sistema 150 ppm Fe ²⁺	41
4.1.3.	Comparação entre sistema Standard e 150 ppm Fe ²⁺	45
4.2.	Efeito do fluxo na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor	49
4.2.1.	Sistema com 400 rpm.....	51
4.2.2.	Comparação entre sistema com 1000rpm (<i>Standard</i>) e 400rpm	55
4.3.	Efeito da Temperatura na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor.....	59
4.3.1.	Sistema a 80 °C.....	59
4.3.2.	Comparação entre o sistema a 70°C (<i>standard</i>) e o de 80°C	62
5.	Conclusões.....	66
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros	66
6.	Relatório de custos, segurança laboratorial e cuidados ambientais.....	67
6.1.	Relatório de custos.....	67
6.2.	Segurança Laboratorial	69
7.	Bibliografia	70
8.	Anexos	i
	Anexo A – Fichas de Segurança dos Reagentes	i

Índice de Figuras

FIGURA 1. 1) PILHA DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA	2
FIGURA 1. 2) PILHA ELETROLÍTICA.....	3
FIGURA 1. 3) DIVERSOS COMPORTAMENTOS DAS CURVAS DE CORROSÃO.....	4
FIGURA 1. 4) EXEMPLO DE CORROSÃO GALVÂNICA.	5
FIGURA 1. 5) EXEMPLO DE CORROSÃO POR FENDA.	5
FIGURA 1. 6) TIPOS DE PICADAS QUE PODEM SER ENCONTRADOS NOS MATERIAIS.	5
FIGURA 1. 7) EXEMPLO DE CORROSÃO INTERGRANULAR.....	6
FIGURA 1. 8) EXEMPLO DE CORROSÃO POR MESA NO INTERIOR DE UMA TUBAGEM.	6
FIGURA 1. 9) DIAGRAMA DE POURBAIX REFERENTE AO SISTEMA Fe-H ₂ O-CO ₂	12
FIGURA 1. 10) DIFERENTES MORFOLOGIAS PARA OS FILMES DE CORROSÃO PROTETORES E NÃO- PROTETORES.	14
FIGURA 1. 11) – EXEMPLO DE UM REBITE A SOFRER UMA TENSÃO DE CISALHAMENTO.....	14
FIGURA 1. 12) CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES	19
FIGURA 1. 13) ILUSTRAÇÃO DA ADSORÇÃO DO INIBIDOR À SUPERFÍCIE DO METAL.....	20
FIGURA 1. 14) ESTRUTURA QUÍMICA DE UM SAL DE AMINA QUATERNÁRIA	21
FIGURA 1. 15) ESTRUTURA QUÍMICA DO ACETATO DE ÍMIDAZOLINA.....	21
 FIGURA 2. 1) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA POR MEIO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO DA CORROSÃO DE UM METAL ME Numa solução aquosa desarejada.	22
FIGURA 2. 2) CURVA DE POLARIZAÇÃO (B) OBTIDA NUM POTENCIÓSTATO PARA UM CASO DE CORROSÃO SIMPLES (A).....	23
FIGURA 2. 3) ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA POTENCIAL EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DA CORRENTE COM EXTRAPOLAÇÃO DE RETAS DE TAFEL.	24
FIGURA 2. 4) REPRESENTAÇÃO DE UM GRÁFICO DE E vs. LOG I	25
FIGURA 2. 5) DIAGRAMA DE NYQUIST	26
FIGURA 2. 6) CIRCUITO EQUIVALENTE DO DIAGRAMA DE NYQUIST DA FIGURA 2.5	27
FIGURA 2. 7) CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO POR FARELAS E COLABORADORES PARA MODELAR O SISTEMA ELETROQUÍMICO DE UM AÇO NUMA SOLUÇÃO SATURADA COM CO ₂ SEM INIBIDOR E COM INIBIDOR.	27
FIGURA 2. 8) CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO POR ZHAO ⁴⁹⁾ E COLABORADORES PARA MODELAR O SISTEMA ELETROQUÍMICO DE UM AÇO NUMA SOLUÇÃO SATURADA COM CO ₂ SEM INIBIDOR.....	28
 FIGURA 3. 1) FOTOGRAFIA ILUSTRATIVA DO SISTEMA RCE.....	31
FIGURA 3. 2) FOTOGRAFIA ILUSTRATIVA DO ELÉTRODO DE TRABALHO	32
FIGURA 3. 3) MICROESTRUTURA DO AÇO EM ESTUDO	32
FIGURA 3. 4) FOTOGRAFIAS ILUSTRATIVAS DO ELÉTRODO DE TRABALHO ANTES(A) E APÓS (B) DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS; FOTOMICROGRAFIAS ILUSTRATIVAS OBTIDAS POR SEM DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL ANTES (C) E APÓS (D) OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.	33

Índice de Gráficos

GRÁFICO 4. 1) EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO EM SOLUÇÃO NA TAXA DE CORROSÃO A 70 °C.	35
GRÁFICO 4. 2 EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDOR NA TAXA DE CORROSÃO DURANTE 24H, 70 ⁰ C, 1000RPM, 50PPM Fe ²⁺	36
GRÁFICO 4. 3) VARIAÇÃO DO E _{CORR} COM A CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR APÓS 24H, 70 ⁰ C, 1000RPM, 50PPM Fe ²⁺	37
GRÁFICO 4.4) EFEITO DO INIBIDOR NAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DE TAFEL, 70 ⁰ C, 1000RPM, 50PPM Fe ²⁺	38
GRÁFICO 4. 5) RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDOS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR (DIAGRAMA DE NYQUIST), 70 ⁰ C, 1000RPM, 50PPM Fe ²⁺	38
GRÁFICO 4. 6) TAXAS DE CORROSÃO (LINHA CONTINUA) OBTIDAS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE INIBIDOR APÓS 24H PELAS TÉCNICAS LPR E EIS E CONSEQUENTES EFICIÊNCIAS (LINHA TRACEJADA).	40
GRÁFICO 4. 7) EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDOR NA TAXA DE CORROSÃO DURANTE 24H, 70 ⁰ C, 1000RPM, 150PPM Fe ²⁺	40
GRÁFICO 4. 8) VARIAÇÃO DO E _{CORR} COM A CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR APÓS 24H, 70 ⁰ C, 1000RPM, 150PPM Fe ²⁺	42
GRÁFICO 4. 9) EFEITO DO INIBIDOR NAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DE TAFEL, 70 ⁰ C, 1000RPM, 150PPM Fe ²⁺	43
GRÁFICO 4. 10) RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDOS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR (DIAGRAMA DE NYQUIST), 70 ⁰ C, 1000RPM, 150PPM Fe ²⁺	43
GRÁFICO 4. 11) TAXAS DE CORROSÃO (LINHA CONTINUA) OBTIDAS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE INIBIDOR APÓS 24H PELAS TÉCNICAS LPR E EIS E CONSEQUENTES EFICIÊNCIAS (LINHA TRACEJADA).	45
GRÁFICO 4. 12) COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE TAFEL OBTIDAS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FERRO EM SOLUÇÃO, 70 ⁰ C, 1000RPM.	46
GRÁFICO 4. 13) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS QUANDO O METAL SE ENCONTRA EM SOLUÇÕES COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FERRO.....	46
GRÁFICO 4. 14) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS QUANDO O METAL SE ENCONTRA EM SOLUÇÃO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE IÃO FERRO E NA PRESENÇA DE 10PPM DE INIBIDOR	47
GRÁFICO 4. 15) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS QUANDO O METAL SE ENCONTRA EM SOLUÇÃO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE IÃO FERRO E NA PRESENÇA DE 30PPM DE INIBIDOR.	48
GRÁFICO 4. 16) COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO INIBIDOR CALCULADA PELAS TÉCNICAS DE LPR E EIS.	49
GRÁFICO 4. 17) EFEITO DA TURBULÊNCIA DO FLUIDO NA TAXA DE CORROSÃO, 70 ⁰ C, 50PPM Fe ²	51
GRÁFICO 4. 18) EFEITO DA ADIÇÃO DE 10PPM INIBIDOR NA TAXA DE CORROSÃO DURANTE 24H, 70 ⁰ C, 400 RPM, 50 PPM Fe ²⁺	52
GRÁFICO 4. 19) EFEITO DA ADIÇÃO DO INIBIDOR NAS CUVAS DE TAFEL, 70 ⁰ C, 400 RPM, 50 PPM Fe ²⁺	53

GRÁFICO 4. 20) RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDOS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR (DIAGRAMA DE NYQUIST), 70°C, 400RPM, 50PPM Fe^{2+}	55
GRÁFICO 4. 21) COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE TAFEL OBTIDAS PARA DIFERENTES ROTAÇÕES DO METAL, 70°C, 50PPM Fe^{2+}	55
GRÁFICO 4. 22) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS QUANDO O METAL SE ENCONTRA COM DIFERENTES ROTAÇÕES POR MINUTO.....	
GRÁFICO 4. 23) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS QUANDO O METAL SE ENCONTRA COM DIFERENTES ROTAÇÕES POR MINUTO E COM 10 PPM INIBIDOR EM SOLUÇÃO.	57
GRÁFICO 4. 24) COMPARAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DO METAL POR LPR QUANDO ESTE SE ENCONTRA COM DIFERENTES ROTAÇÕES E COM 10 PPM DE INIBIDOR EM SOLUÇÃO.....	58
GRÁFICO 4. 25) TAXAS DE CORROSÃO OBTIDAS PELAS TÉCNICAS LPR E EIS QUANDO O METAL SE ENCONTRA SOB DIFERENTES ROTAÇÕES E COM 10PPM INIBIDOR EM SOLUÇÃO; EFICIÊNCIA DO INIBIDOR.....	58
GRÁFICO 4. 26) EFEITO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO NA TAXA DE CORROSÃO, 50PPM Fe^{2+} , 1000 RPM.	59
GRÁFICO 4. 27) EFEITO DA ADIÇÃO DE 10PPM INIBIDOR NA TAXA DE CORROSÃO DURANTE 24H, 80°C, 1000RPM, 50 PPM Fe^{2+} E SUA EFICIÊNCIA.....	60
GRÁFICO 4. 28) EFEITO DA ADIÇÃO DO INIBIDOR NAS CUVAS DE TAFEL,80°C, 1000PM, 50PPM Fe^{2+}	61
GRÁFICO 4. 29) RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDOS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE INIBIDOR (DIAGRAMA DE NYQUIST), 80°C, 1000RPM, 50 PPM Fe^{2+}	
GRÁFICO 4. 30) COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE TAFEL OBTIDAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS, 1000RPM, 50PPM Fe^{2+}	63
GRÁFICO 4. 31) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS.	63
GRÁFICO 4. 32) COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA OBTIDAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E COM 10 PPM INIBIDOR EM SOLUÇÃO.	64
GRÁFICO 4. 33) TAXAS DE CORROSÃO OBTIDAS PELAS TÉCNICAS LPR E EIS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E COM 10PPM INIBIDOR EM SOLUÇÃO; EFICIÊNCIA DO INIBIDOR.	64

Índice de Tabelas

TABELA 1. 1) ESPÉCIES QUE PODEM SER ENCONTRADAS EM BRINES PETROLIFERAS.....	10
TABELA 1. 2) PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS PARA O RCE OBTIDOS POR MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	19
TABELA 3. 1) CONCENTRAÇÃO DOS IÕES CONSTITUINTES DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	29
TABELA 3. 2) DESCRIÇÃO DOS REAGENTS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA.....	30
TABELA 3. 3) COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CARBON API 5L X65.	32
TABELA 4. 1) VALORES DE R_p E J_{CORR} RETIRADOS PELA TÉCNICA DE LPR APÓS 24H DE ADICIONADO O INIBIDOR.	37

TABELA 4. 2) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS DAS CURVAS DE TAFEL, 70 °C, 1000 RPM, 50 PPM Fe²⁺	38
TABELA 4. 3) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.5	39
TABELA 4. 4) VALORES DE R_p E J_{CORR} RETIRADOS PELA TÉCNICA DE LPR APÓS 24H DE ADICIONADO INIBIDOR.	42
TABELA 4. 5) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS DAS CURVAS DE TAFEL, 70°C, 1000RPM, 150PPM Fe²⁺	43
TABELA 4. 6) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.10	44
TABELA 4. 7) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS CAS CURVAS DE TAFEL PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Fe²⁺ EM SOLUÇÃO.	46
TABELA 4. 8) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.13	47
TABELA 4. 10) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.15.	48
TABELA 4. 11) VALORES DOS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS PARA OS AMBOS OS SISTEMAS, 70°C, 50 PPM Fe²⁺	50
TABELA 4. 12) VALORES DE R_p, E_{CORR} E J_{CORR} RETIRADOS PELA TÉCNICA DE LPR APÓS 24H DE ADICIONADO O INIBIDOR.	52
TABELA 4. 13) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS CAS CURVAS DE TAFEL DO GRÁFICO 4.19	53
TABELA 4. 14) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.17.	54
TABELA 4. 15) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS DAS CURVAS DE TAFEL DO GRÁFICO 4.21	55
TABELA 4. 16) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.22.	57
TABELA 4. 17) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.19.	57
TABELA 4. 18) VALORES DE R_p, E_{CORR} E J_{CORR} RETIRADOS PELA TÉCNICA DE LPR APÓS 24H DE ADICIONADO O INIBIDOR.	60
TABELA 4. 19) PARÂMETROS RETIRADOS DAS CURVAS DE TAFEL DO GRÁFICO 4.28.	61
TABELA 4. 20) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.28	62
TABELA 4. 21) PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS RETIRADOS DAS CURVAS DE TAFEL DO GRÁFICO 4.30	63
TABELA 4. 22) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.31.	64
TABELA 4. 23) VALORES DOS CONSTITUINTES DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTATIVOS DO ESPETRO DE IMPEDÂNCIA DO GRÁFICO 4.32	64
TABELA 6. 1) CUSTO DOS REAGENTS	67
TABELA 6. 2) CUSTO DOS ELÉTRODOS	68
TABELA 6. 3) CUSTOS DOS EQUIPAMENTOS	68
TABELA 6. 4) CUSTO DA CÉLULA	68

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolos

A	Área superficial do metal
B	Coeficiente de Stern Geary
C_{dl}	Capacidade da dupla camada
CE	Circuito equivalente
$C_{Fe^{2+}}$	Concentração do Ião ferro (II)
$C_{inibidor}$	Concentração de inibidor
D	Coeficiente de difusão
d_{cil}	Diâmetro exterior do cilindro
d_t	Diâmetro da tubagem
E	Potencial
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_f	Eficiência do inibidor
E_H	Potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogénio
E_{ME}	Potencial de equilíbrio do metal
E_q	Equivalente eletroquímico
F	Constante de Faraday
F_t	Força tangencial
F	Frequência
i	Intensidade de corrente
i_{corr}	Intensidade de corrente de corrosão
i_a	Intensidade de corrente anódica
i_c	Intensidade corrente catódica
i_{lim}	Intensidade de corrente limite
i_0	Amplitude do sinal de corrente
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
K_m	Coeficiente de transferência de massa
K_{SP}	Produto de solubilidade
m	massa
ρ	Densidade da solução
Re	Número de Reynolds
R_p	Resistência à polarização
R_s	Soma das resistências do eletrólito, fios elétricos e das resistências internas dos elétrodos.
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
Sh	Número de Sherwood
Sc	Número de Schmidt
SS	Sobressaturação
TC_i	Taxa de corrosão do metal inibido
TC_0	Taxa de corrosão do metal não inibido
t	Tempo

u	Velocidade média do fluxo
ν	Viscosidade cinemática do fluido
v_{cil}	Velocidade linear do cilindro
v_t	Velocidade de fluido na tubagem
V_0	Amplitude de onda
ω	Velocidade angular
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade absoluta
τ_{cil}	Tensão de cisalhamento sobre o cilindro
Δi	Variação de corrente
ΔE	Variação de potencial
β_a	Declive de Tafel anódico
β_c	Declive de Tafel catódico
Φ	Diferença de fase entre os dois sinais
ε	Constante dielétrica do meio
ε_0	Permissividade no vácuo

Abreviaturas

EIS	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy).
LPR	Resistência à Polarização Linear (do inglês Linear Polarization Resistance)
OCP	Potencial de Circuito Aberto (do inglês Open Circuit Potential)
RCE	Eléctrodo Cilíndrico Rotativo (do inglês Rotating cylindrical electrode)
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento (do inglês Scanning Electronic Microscopy)
SVET	Técnica de Varrimento com Eléctrodo Vibrante (do inglês Scanning Vibrating Electrode Technique)
Brine	Solução salina

Enquadramento do trabalho na instituição

O Laboratório de Materiais (LabMat) desenvolve a sua atividade na caracterização, comportamento e avaliação de desempenho de materiais. Realiza, entre outros, ensaios mecânicos, ensaios de corrosão, metalográficos, termodinâmicos, eletroquímicos, ensaios a válvulas de segurança e a embalagens, análises químicas em materiais metálicos e não metálicos, ensaios e análises em revestimentos, análises de falha/ peritagens de materiais e componentes industriais.

O LabMat tem também parcerias com empresas inseridas na Indústria Petrolífera e Gás e uma das áreas que tem suscitado maior interesse envolve o estudo de inibidores de corrosão por CO_2 . Com esse intuito foi desenvolvido no LabMat o projeto “Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão”, fundamental para a determinação das concentrações mínimas de inibidor necessárias de modo a garantir a rentabilidade do processo.

Esta dissertação visa complementar estudos desenvolvidos no âmbito deste projeto.



* Fotografia ilustrativa do Instituto de Soldadura e Qualidade

1. Introdução

1.1. Enquadramento do Problema

Em busca de novas fontes de gás e petróleo, a atividade industrial mergulhou em ambientes agressivos de altas pressões, temperaturas e profundezas dos oceanos. Assim, criaram-se enormes desafios para este tipo de projetos, desde financeiros até à integração das instalações e *performance* dos materiais. Devido ao transporte da matéria-prima ser feito através de águas salgadas, o risco de corrosão nas tubagens aumenta.

A corrosão é então um grande obstáculo para o sucesso de uma indústria petrolífera, a nível de produção e de gestão.

Segundo o Instituto Americano do Petróleo (API)¹, nos EUA existem mais de 305 000 km de pipelines onde é transportado o petróleo. Segundo o mesmo instituto, no ano de 2014 passaram por estas tubagens 9.14 biliões de barris de petróleo. Admitindo que cada barril tem um custo de 45 US \$, em 2014 foram transportados 411 biliões US \$. Se por algum motivo o transporte não é realizado durante um dia, perde-se mais de 1 bilião US \$. Para além das perdas financeiras, que como vimos são enormes, se houver algum acidente podem acontecer os já conhecidos derrames de petróleo no oceano que levam à extinção de um ecossistema. Ainda segundo o API foram gastos 2.2 biliões US \$ só em manutenção/investigação destas pipelines.

A corrosão, em grande parte, é originada pelo CO₂ e é denominada de “*sweet corrosion*”. De acordo com Kermani² 25% dos incidentes são causados por este tipo de corrosão, 5% da produção é perdida e os custos de capital aumentam 8.8%.

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos.

A eficiência de um inibidor é avaliada experimentalmente em laboratório através do cálculo de taxas de corrosão do material no meio em análise. No presente caso, o material trata-se de um aço API 5L-X65 e o meio estudado pretende simular as condições presentes num sistema de injeção de água para extração de petróleo e/ou gás natural. Estas águas são habitualmente águas saturadas em sais (“*brines*”), cuja composição pode variar de acordo com a localização geográfica dos campos e reservas petrolíferas.

No presente estudo, a composição destas águas bem como as variáveis em análise, como sejam a temperatura e a turbulência do fluxo, foram selecionadas em função do que é expectável na região do Norte da África, bem como teve em conta a informação e experiência das empresas exploradoras nesta região. Estas águas com elevados teores de sais são injetadas nos poços misturando-se com a água de formação, cuja origem está associada à origem das próprias rochas onde se encontra presente e que se podem mover devido às pressões hidrostáticas induzidas pelos próprios processos geológicos. Estas características do meio determinaram as condições de ensaio.

1.2. Processos Corrosivos

A IUPAC designa a corrosão como uma reação interfacial irreversível entre o metal e o ambiente que o rodeia, resultando na sua dissolução para esse mesmo ambiente.³ Segundo a norma (ISO 8044-1986), corrosão é uma interação físico-química entre o metal e o meio que o envolve que pode resultar na modificação das suas propriedades e comprometer as suas funções.⁴

Consoante o meio corrosivo e o material, os mecanismos de corrosão podem ser eletroquímicos e químicos. No primeiro existem reações químicas que envolvem transferência de carga através de uma interface, no segundo ocorrem reações químicas diretas entre o material e o meio que o envolve, não havendo geração de corrente elétrica.

Num processo corrosivo a interface formada entre metal/eletrólito é denominada por dupla camada elétrica e podem ocorrer fenómenos como separação de cargas entre os elementos do metal e os iões da solução, interação entre iões e moléculas de água e adsorção de iões à superfície do metal, que podem ser importantes para o entendimento do processo.⁵

Estes sistemas de corrosão eletroquímica podem ser considerados pilhas eletroquímicas.

Uma pilha eletroquímica (Figura 1.1) é constituída por⁶:

- Ânodo, eléctrodo ou local se dá a reação oxidação;
- Cátodo, eléctrodo ou local onde se dão as reações de redução;
- Eletrólito, usualmente um líquido condutor que contem iões que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- Circuito metálico, ligação metálica entre ânodo e cátodo onde ocorre o transporte de eletrões no sentido ânodo-cátodo.

Estes sistemas transformam a energia química em energia elétrica através das reações de oxidação-redução quando o processo é espontâneo. Num processo não espontâneo a energia elétrica fornecida ao sistema é transformada em energia química provocando as reações de oxidação-redução no eléctrodo. Nos processos espontâneos os tipos de pilhas mais usuais são as de eléctrodos metálicos diferentes, de concentração e Termogalvânicas.

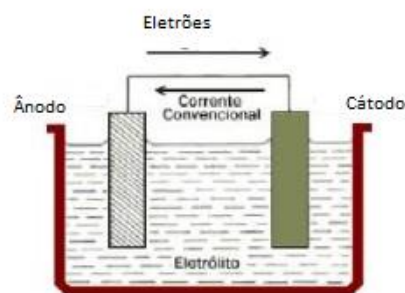


Figura 1. 1) Pilha de corrosão eletroquímica, adaptado de 6.

Nos tipos de pilhas eletrolíticas (Figura 1.2), a quantidade de metal corroído pode ser calculada usando a Lei de Faraday que relaciona a quantidade de corrente que passa pelo eletrólito com a massa do material corroído⁶:

$$m = \frac{Eqi_{corr}t}{F} \quad \text{Eq 1.1}$$

Onde m é a massa de material oxidada (g), Eq é o equivalente eletroquímico (g), i_{corr} é a corrente de corrosão (A), t é o tempo (s) e F é a constante de Faraday (c).

O metal que funciona como ânodo sofre uma corrosão mais acentuada do que nas pilhas espontâneas, e o cátodo fica sempre protegido, proteção dada pela energia externa aplicada. Esta é a base para o mecanismo de proteção catódica.⁶

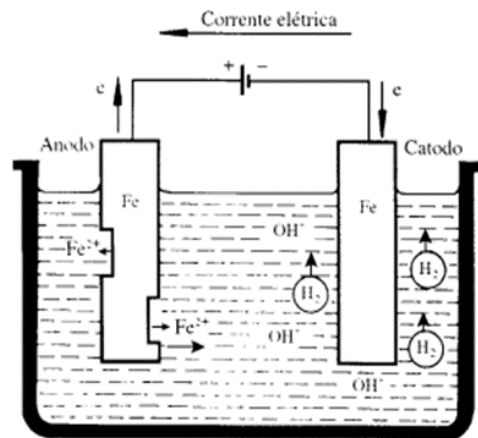


Figura 1. 2) Pilha eletrolítica.⁶

1.2.1. Velocidade de corrosão

A velocidade de corrosão pode ser expressa como corrente de corrosão, ou pela perda de material metálico em função do tempo⁶.

A velocidade de um sistema de corrosão é então proporcional à corrente de corrosão que por sua vez, é dependente do potencial de corrosão e da resistividade dos circuitos e eletrólito.

Diversos fatores podem contribuir para a alteração desta velocidade, sendo um deles a formação de filmes protetores. A figura 1.3 representa os comportamentos possíveis da velocidade de corrosão expressa pela perda de massa. Na curva A observa-se uma velocidade de corrosão eletroquímica constante que ocorre quando a superfície metálica não varia, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. A curva B é idêntica à anterior, mas o agente corrosivo necessitou de tempo para destruir alguma camada protetora previamente existente. Na curva C observamos uma velocidade inversamente proporcional à quantidade de produto de corrosão formado quando este é insolúvel e adere à superfície do metal. Quando os produtos de corrosão são solúveis e a área anódica do metal aumenta, a velocidade de corrosão também aumenta (curva D).⁶

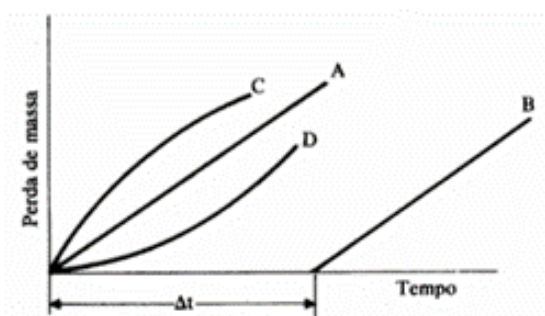


Figura 1.3) Diversos comportamentos das curvas de corrosão.⁶

1.3. Tipos de corrosão

A caracterização da forma de corrosão pode ser bastante útil no esclarecimento do mecanismo de corrosão e na aplicação de medidas adequadas de proteção.

Alguns dos principais tipos de corrosão são⁷:

- a) Uniforme: a corrosão ocorre em toda a extensão da superfície, ocorrendo a perda uniforme de espessura;
- b) Galvânica: ocorre quando dois metais estão em contacto elétrico e expostos ao eletrólito. O metal menos nobre com um potencial de equilíbrio menor é oxidado por um metal mais nobre com um potencial de equilíbrio maior.



Figura 1. 4) Exemplo de corrosão galvânica.⁷

- c) Fenda: causada por diferenças locais de concentrações de iões (normalmente pela estagnação da solução em determinadas regiões);

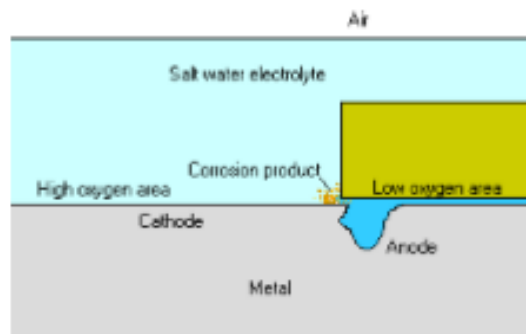


Figura 1. 5) Exemplo de corrosão por fenda. ⁷

- d) Picada (*Pitting*): onde ocorre formação de cavidades na superfície do metal, mecanismo idêntico à do tipo fenda;

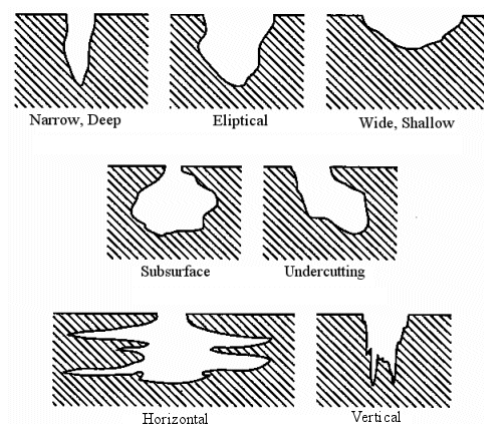


Figura 1. 6) Tipos de picadas que podem ser encontrados nos materiais. ⁷

- e) Intergranular: a corrosão processa-se entre os grãos da rede cristalina do material metálico, que perde as suas propriedades mecânicas podendo fraturar. KLA (Knife line attack) e Weld Decay designam dois tipos de corrosão intergranular.

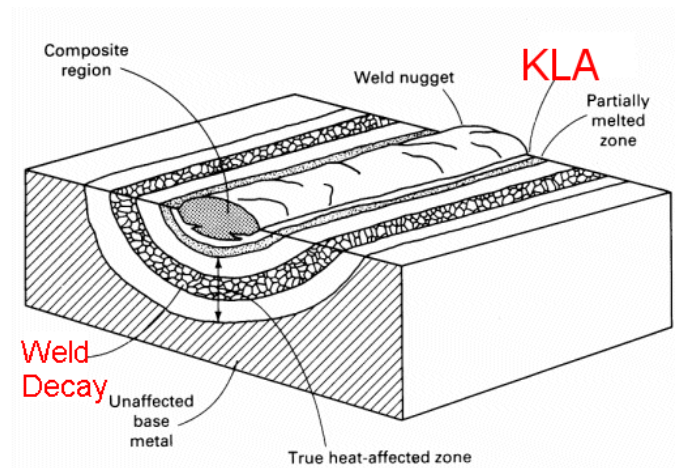


Figura 1. 7) Exemplo de corrosão intergranular.⁷

1.3.1. Tipos de corrosão por CO₂

Este tipo de corrosão ocorre primeiramente de forma uniforme e posteriormente de forma localizada, por *pitting* ou mesa e pode ser agravada pelos fluxos turbulentos existentes.²

A corrosão por *pitting* ocorre a baixas velocidades de fluxo em poços de produção de gás, e a suscetibilidade do metal a este ataque aumenta com a temperatura e com a pressão parcial de CO₂.² Em meios saturados de CO₂ a corrosão por picada ainda gera muita discussão, em que vários autores atribuem o seu início a diferentes fatores.²

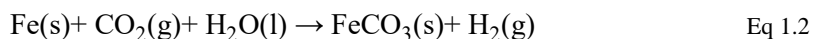
Corrosão por mesa manifesta-se como um degrau de fundo liso e bordas afiadas (Figura 1.8), e é um tipo de corrosão localizada que ocorre em condições de fluxo médio onde já ocorreu a formação de um filme instável de carbonato de ferro. Crolet⁹ propôs que o acoplamento galvânico entre a cementite e a ferrite pode ser a causa deste tipo de corrosão. De acordo com o mesmo autor, a corrosão do tipo mesa é pouco sensível ao fluxo, mas extremamente dependente da composição do fluido.²



Figura 1. 8) Exemplo de corrosão por mesa no interior de uma tubagem.²

1.4. Reações eletroquímicas envolvidas na corrosão por CO₂

A corrosão por CO₂ é um processo eletroquímico que envolve a dissolução anódica do ferro e a evolução catódica de hidrogénio. A reação global é:



Como se observa pela equação há a formação de um depósito de FeCO₃ acoplado a estas reações que pode ter propriedades protetoras ou não, dependendo das suas condições de formação.¹⁰

O CO₂, enquanto gás seco não é corrosivo, mas sim quando se dissolve em água para formar ácido carbónico.

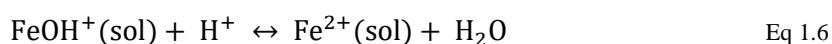
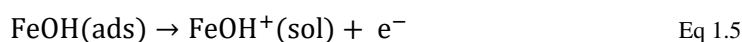
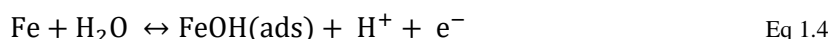
1.4.1. Reação anódica

A dissolução do ferro em meio ácido representa-se pela seguinte equação:



Tem sido estudada extensivamente, e os diferentes resultados tentaram ser explicados através de diferentes mecanismos. A cinética desta reação é dependente do pH, e segundo Nesic¹⁰ em soluções ácidas a ordem de reação relativa ao ião OH⁻ varia entre 1 e 2 e vai diminuindo até 0 para um pH maior que 4. As respetivas inclinações de Tafel variaram entre 30 e 40 mV.

O mecanismo apresentado por Bockris¹¹ para a dissolução do ferro em ácidos fortes é o seguinte:



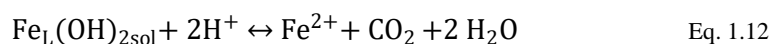
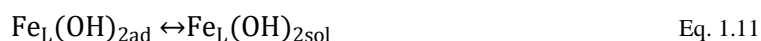
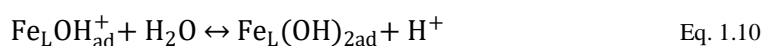
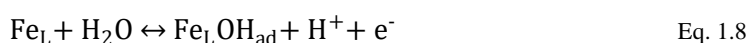
Bockris reportou uma inclinação de Tafel de 40 mV a 25°C. Os resultados experimentais apresentados mostram a diminuição da influência do pH para valores acima de 4.

Hurlen¹² concluiu que a dissolução ativa do ferro é aparentemente pouco afetada pelo CO₂ em soluções salgadas, mas que o CO₂ pode estimular a dissolução do ferro no estado pré-passivo. Foi reportado um declive de Tafel a 25°C de 30mV.

Waard e Milliams¹³ assumiram o mecanismo proposto por Bockris para o seu modelo de corrosão por CO₂, tendo obtido declives de Tafel entre 30 e 40 mV na presença e na ausência de CO₂.

Videm¹⁰⁾¹⁴⁾ reportou que a dissolução anódica do ferro em soluções de NaCl é dependente do íon OH⁻ (ordem de reação igual a 1) para pH abaixo de 4.2. Para pH maior que 4.3 a presença de CO₂ acelera a taxa de dissolução do ferro, devido à concentração de íons bicarbonato.

Recentemente Nesic¹⁵⁾ e colaboradores reportaram que a dissolução anódica do ferro é afetada pela presença de CO₂ e explicaram a diferente cinética da dissolução do ferro entre soluções ácidas fortes e soluções com CO₂. Essa diferença reside no facto de as espécies carbónicas atuarem como ligantes químicos e catalisarem a dissolução do ferro. A espécie FeL = Fe-CO₂ é formada e adsorvida à superfície do eléctrodo. O mecanismo proposto para este fenómeno é apresentado de seguida em condições de pH maior que 5.



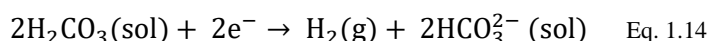
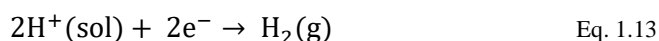
1.4.2. Reação catódica

A presença de CO₂ influencia a taxa de corrosão do ferro em soluções aquosas, devido ao aumento da evolução de hidrogénio.

Em ácidos fortes a dissociação é completa e, por isso, a evolução de hidrogénio é dependente do transporte do íon H⁺ do seio da solução até à superfície do eléctrodo. Para soluções em que o pH é maior que 4 a corrente limite controlada pela transferência de massa é pequena.

Para o mesmo pH uma solução que contenha ácido carbónico (H₂CO₃) leva a uma maior libertação de hidrogénio e, consequentemente, a uma maior taxa de corrosão do que aquela encontrada em alguns ácidos fortes.¹⁰⁾

Apesar do intenso estudo, ainda não se sabe se ocorre a redução direta do H₂CO₃, ou se este é dissociado.¹⁶⁾ Alguns investigadores consideram as duas reações (equação 1.13 e 1.14) independentes, e que a corrente catódica é a soma das correntes geradas pelas duas reações.¹⁶⁾

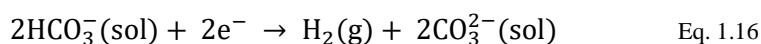


Uma mudança de fluxo de CO₂ na solução não interfere com a corrente limite referente à evolução de hidrogénio em ambientes saturados de CO₂, visto que o processo é controlado por transferência de massa, ou seja, depende da lenta hidratação do CO₂ dissolvido para originar ácido carbónico.¹⁰

Para pH ≥ 5, também pode haver evolução de hidrogénio a partir da redução direta da água a baixos potenciais e baixas pressões parciais de CO₂¹⁷:



Em soluções com CO₂ e elevado pH, Gray¹⁸ e colaboradores sugerem que a redução direta do ião bicarbonato torna-se importante devido ao aumento da concentração deste com o aumento do pH:



A reação 1.16 é difícil de ser diferenciada experimentalmente das outras duas anteriores (1.13, 1.14). Foi observado que as taxas de corrosão decrescem lentamente com o pH no intervalo de 4 < pH < 7, enquanto que a concentração do ião bicarbonato aumenta lentamente.¹⁸

1.5. A química da solução e outros parâmetros ambientais

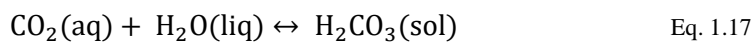
A composição da água é um dos parâmetros que mais influencia a corrosão por CO₂. Na Tabela 1 encontram-se as espécies que podem estar dissolvidas nas chamadas *brines* (águas salgadas), que podem por vezes ser sobressaturadas em sais desviando-se da idealidade.

Tabela 1. 1) Espécies que podem ser encontradas em *brines* petrolíferas.

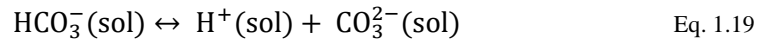
Espécie	Fórmula Química
Dióxido de carbono	CO ₂
Ácido carbónico	H ₂ CO ₃
Ião hidrogenocarbonato	HCO ₃ ⁻
Ião carbonato	CO ₃ ⁻
Ião hidrogénio	H ⁺
Ião hidróxido	OH ⁻
Ião ferro	Fe ²⁺
Ião cloro	Cl ⁻
Ião potássio	K ⁺
Ião sódio	Na ⁺
Ião cálcio	Ca ²⁺
Ião magnésio	Mg ²⁺
Ião bário	Ba ²⁺
Ião estrôncio	Sr ²⁺
Ácido acético	CH ₃ COOH
Ião acetato	CH ₃ COO ⁻
Ião hidrogenossulfato	HSO ₄ ⁻
Ião sulfato	SO ₄ ²⁻

Como já referido anteriormente, a corrosão do aço carbono em *brines* petrolíferas está relacionada com a capacidade de dissolução do CO₂ e, em alguns casos, do H₂S. Também já foi reportado que os ácidos orgânicos podem agravar o problema da corrosão.¹⁹

Quando o CO₂ é dissolvido em água forma ácido carbónico:



Este último tem dois prótons disponíveis e pode dissociar-se em dois passos:



Para além da composição da solução, a taxa de corrosão é dependente de outros parâmetros ambientais, como a pressão parcial do CO_2 e temperatura, já que estes influenciam diretamente a formação de filmes protetores à superfície do metal. A quantidade de CO_2 dissolvido irá determinar o pH da solução a uma dada temperatura.

1.6. Filmes Protetores

Quando a concentração dos iões Fe^{2+} e CO_3^{2-} excede o limite de solubilidade (K_{PS}) ocorre a formação de um filme à superfície do metal, que na corrosão por CO_2 predomina o carbonato de ferro (FeCO_3):



Este filme pode ajudar a diminuir as taxas de corrosão por proteger diretamente a superfície do metal ou por ser um obstáculo à difusão das espécies envolvidas na corrosão.

Mishra e colaboradores²⁰ construíram um diagrama de Pourbaix referente ao sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ (Figura 1.9), representativo das possíveis fases de equilíbrio neste sistema, onde se pode extrair informação acerca das condições de formação deste filme.

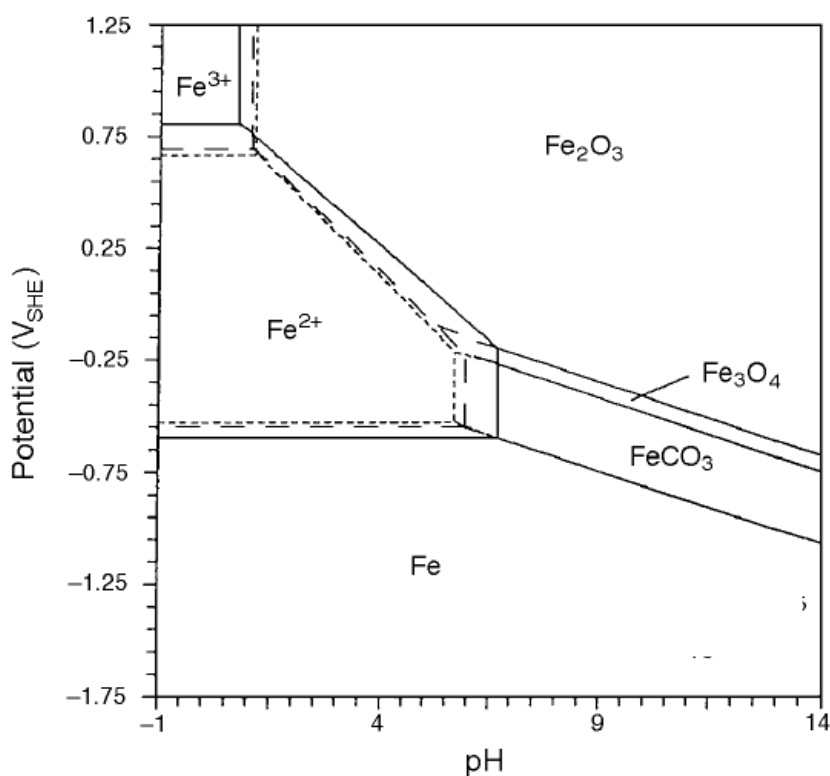


Figura 1. 9) Diagrama de Pourbaix referente ao sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$

A capacidade de proteção deste filme é dependente da sua estabilidade, podendo controlar a taxa de corrosão e o tipo de corrosão.²

É importante sublinhar o facto de que não é a espessura do filme que confere proteção, mas sim a sua estrutura e morfologia. Um filme de corrosão contendo os mesmos componentes sólidos pode ser muito protetor, pouco protetor e até mesmo corrosivo.²

Baseando-se nas observações feitas por muitos investigadores, os filmes de corrosão por CO_2 formados a temperaturas entre 5 e 150°C podem ser divididos em 4 tipos: transparentes, cementite, siderite e uma mistura de cementite e siderite.²

Os filmes transparentes têm menos de 1 μm de espessura e formam-se à temperatura ambiente quando a concentração de ferro é baixa. São termodinamicamente instáveis, mas com o aumento da concentração do ferro em solução podem ajudar a baixar a taxa de corrosão. Quando protegido por este tipo de filme, o aço carbono torna-se suscetível à corrosão por picada e por fenda. Este filme não contém carbonatos, mas sim óxidos de ferro.²

Outro tipo de filme é o constituído por carboneto de ferro (Fe_3C) (cementite). O processo de dissolução do aço por vezes deixa alguma cementite à superfície do metal que se vai acumulando. A formação deste filme na presença de CO_2 é usual quando o fluxo é turbulento, e à medida que o fluxo diminui, para além do carboneto de ferro, também se pode encontrar carbonatos de ferro no filme.² Pode ter mais 100 μm de espessura quando formados em condições laboratoriais²¹ e milímetros nas condições de campo.²² O filme de Fe_3C afeta e aumenta significativamente a taxa de corrosão do aço por acoplamento galvânico, já que o potencial de redução do Fe_3C é maior que o do ferro logo, em contacto, aumenta a dissolução do ferro. Este fenómeno leva a uma acidificação local, que não favorece a formação do filme de FeCO_3 à superfície do metal, mas sim no topo da camada de cementite., deixando a superfície do metal exposta à corrosão.⁹

O FeCO_3 (siderite), já falado anteriormente, é o filme mais importante que pode ser formado num ambiente de CO_2 em termos da mitigação da corrosão.² Tem a capacidade de reduzir a taxa de corrosão devido à capacidade de selar a cementite e restringir a difusão de espécies envolvidas nas reações eletroquímicas. A sua formação é dependente da termodinâmica e cinética de precipitação do carbonato de ferro. Normalmente o processo de precipitação envolve dois passos, nucleação e crescimento, sendo a morfologia deste filme dependente de qual dos passos é o dominante. Características como a aderência e espessura do filme dependem da microestrutura do metal²³ mas também dos parâmetros ambientais como temperatura, pH e concentração de Fe^{2+} .

O crescimento do filme de FeCO_3 é um processo lento e dependente da temperatura.²⁴ Foi reportado que a temperaturas mais altas (60 a 100 °C) o filme torna-se mais protetor do que a temperaturas mais baixas^{2 25 26} (menos de 60°C), onde predomina a cementite.

O pH pode ser considerado o parâmetro mais importante na formação da siderite² porque influencia a solubilidade da mesma. Aumentando o pH, diminui-se a solubilidade do FeCO_3 , promovendo a formação do filme, que se torna importante para a diminuição da corrosão em ambientes saturados de CO_2 .²⁴

Por fim, o último tipo de filme e o mais comum² é uma mistura entre cementite e siderite. A estrutura deste filme, assim como a sua capacidade de proteção vai depender do sítio onde ocorre a precipitação do FeCO_3 . A precipitação pode ocorrer diretamente na fase cementite, formando um filme protetor ou no limite externo da fase cementite, formando um filme não protetor como exemplifica a Figura 1.10.⁹

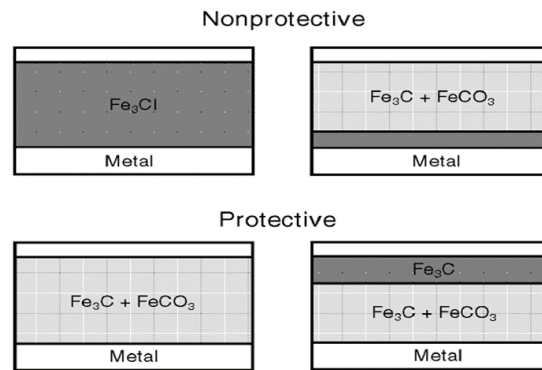


Figura 1. 10) Diferentes morfologias para os filmes de corrosão protetores e não-protetores.⁹⁾

1.7. Efeito do fluxo do fluido/*brine*

A intensidade e o mecanismo de corrosão do aço são dependentes de fenômenos de superfície, como as interações deste com o fluido, e podem estas ser benéficas ou não na resistência à corrosão.²⁷

O fluxo pode promover a homogeneização da *brine*, diminuindo a sobressaturação de íons à superfície do eletrodo, evitando assim a formação de filmes de corrosão ou então pode causar danos diretos ao metal.^{28 29}

1.7.1. Tensão de cisalhamento

A turbulência do fluido origina uma tensão de cisalhamento na superfície do metal através do contato direto. Define-se tensão de cisalhamento como o quociente entre o módulo da componente tangencial da Força (Ft) e a área (A) sobre a qual está aplicada³⁰:

$$\tau = \frac{Ft}{A} \quad \text{Eq 1.21}$$

Pode-se dizer que um fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a tensão de cisalhamento (ou tensão de corte), e na ausência desta não há deformação. Para um fluido em repouso, não existirá tensão de cisalhamento.

A figura 1.11 exemplifica a tensão de cisalhamento que um rebite pode sofrer.

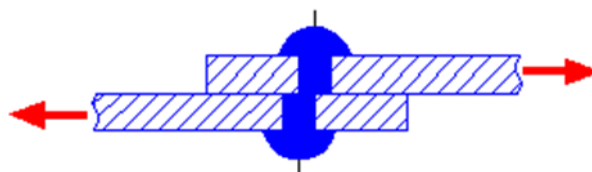


Figura 1. 11) – Exemplo de um rebite a sofrer uma tensão de cisalhamento³¹

1.7.2. Viscosidade

Viscosidade é a propriedade que indica a dificuldade de um fluido em escoar. É uma propriedade de cada fluido, e de uma maneira simplista, pode-se dizer que é originada por uma coesão entre moléculas e pelos choques entre elas, sendo consequentemente função da temperatura.³⁰

A lei de Newton da viscosidade de fluidos, mostra uma proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade. Desta forma introduziu-se uma constante de proporcionalidade η denominada viscosidade dinâmica ou absoluta³⁰:

$$\tau = -\eta \frac{dv}{dy} \quad \text{Eq. 1.22}$$

1.7.3. Tipo de fluxo

O regime de fluxo de um fluido no interior das tubagens pode ser classificado como laminar ou turbulento.

Fluxo laminar é aquele em que as partículas se deslocam em lâminas individualizadas sem trocas de massa entre elas, ou seja, tem um comportamento ordenado e fácil de prever. Um fluxo turbulento é exatamente o oposto, existem movimentos tridimensionais e aleatórios de partículas com comportamento irregular e imprevisível.³⁰

Reynolds verificou que a natureza laminar ou turbulenta do fluxo de um fluido é determinada pelo valor de um parâmetro adimensional, que representa a razão entre as forças de inércia e as forças de viscosidade. Esta razão denominou-se número de Reynolds³⁰:

$$\text{Re} = \frac{u\rho d}{\eta} = \frac{du}{\nu} \quad \text{Eq. 1.23}$$

d - Diâmetro do tubo (m)

ρ - Densidade do fluido (kg.m⁻³)

u - Velocidade média fluxo (m.s⁻¹)

η - Viscosidade absoluta da solução (kg.m⁻¹. s⁻¹)

ν - Viscosidade cinemática fluido (m².s⁻¹)

Segundo Bruneti³⁰ fluxos laminares através de tubos são caracterizados por Re menores que 2000, fluxos turbulentos por Re maiores que 2400, sendo que entre estes existe um estado de transição.

1.7.4. Eléctrodo Cilíndrico Rotativo (*RCE*)

Como já visto anteriormente a corrosão é dependente da temperatura e da turbulência do fluido. Para se solucionar um problema de corrosão real, é necessário o investigador recriar as mesmas condições em laboratório num ambiente controlado. Controlar a temperatura é facilmente conseguido usando um banho termostático, enquanto que simular as condições de fluxo do fluido é um desafio significativamente maior.

O *RCE* permite simular a turbulência do fluido fazendo rodar o eléctrodo de 200 a 4000 rotações por minuto³², de acordo com o tipo de fluxo que queremos simular. Depois de assegurado o controle deste parâmetro é possível monitorizar a corrosão pelas técnicas eletroquímicas habituais (Resistência de Polarização Linear (LPR), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)).

1.7.5. Fluxo laminar e turbulento (*RCE*)

Para pequenas taxas de rotação, a solução em contacto com o eléctrodo flui de forma suave, ou seja, tem um fluxo laminar. Com o aumento da taxa de rotação o fluxo do fluido torna-se mais complexo, o “ataque” da solução à superfície do eléctrodo é cada vez maior, o que criará vórtices devido à tensão de cisalhamento existente na interface solução/eléctrodo e, conseqüentemente, há uma transição de fluxo laminar para fluxo turbulento.³²

Esta transição pode ser caracterizada usando o Número de Reynolds que relaciona forças de inércia e viscosidades da solução num sistema *RCE*.^{33 34}

$$Re = v_{cil} d_{cil} \frac{\rho}{\eta} \quad \text{Eq. 1.24}$$

Re- Número de Reynolds

v_{cil} - Velocidade linear do cilindro (cm.s⁻¹)

d_{cil} - diâmetro exterior (cm)

A velocidade linear do eléctrodo pode ser transformada em velocidade angular ou em frequência (rpm) de acordo com a seguinte equação³¹:

$$v_{cil} = \omega r_{cil} = \frac{\pi d_{cil} f}{60} \quad \text{Eq. 1.25}$$

ω - Velocidade angular (rad.s⁻¹)

f - Frequência (rpm)

Como já visto anteriormente, a região de transição do fluxo laminar para o turbulento, ocorre para números de Reynolds entre 2000 e 2400. Para Re maiores que 2400, o fluxo totalmente turbulento é mantido. Neste projeto o foco é a corrosão eletroquímica em fluxos turbulentos, sendo que a turbulência favorece o contato do fluido com a superfície do eletrodo aumentando o transporte de massa. O fluxo turbulento é o mais utilizado em indústria, pois aumenta a eficiência do transporte do fluido, reduzindo custos.

1.7.6. Transferência de Massa (RCE)

Conforme descrito anteriormente, um fluido turbulento pode movimentar material do seio da solução para a superfície do eletrodo e vice-versa. Este fenômeno é muito importante, e muitas vezes é este transporte de massa o fator que governa a taxa de corrosão. Um exemplo familiar é aquele em que a corrosão é limitada pela velocidade com que o oxigênio alcança a superfície do metal

Num sistema RCE a transferência de massa sob fluxo turbulento pode ser descrita por³²
33.

$$K_m = Sh \frac{D}{d_{cil}} = [0.0791 Re^a Sc^b] \quad \text{Eq. 1.26}$$

Onde:

$$Sh = \frac{K_m d_{cil}}{D} \quad \text{Eq. 1.27}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad \text{Eq. 1.28}$$

K_m – Coeficiente de Transferência de Massa ($m.s^{-1}$)

Sh – Número de Sherwood

D – Coeficiente de difusão ($m^2.s^{-1}$)

Sc – Número de Schmidt

O Sh descreve o transporte de massa, o Re o fluxo do fluido e o Sc as propriedades de transporte do eletrólito. O coeficiente “a” depende do grau de rugosidade do eletrodo e o fornecedor do equipamento admitiu como sendo 0.7³², e o coeficiente “b” tem como valor mais aceito 0.356.³⁴

Combinando as equações 1.24 e 1.26 o coeficiente de transferência de massa pode ser dado por⁰:

$$K_m = 0.0791 d_{cil}^{-0.3} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{-0.344} D^{0.644} v_{cil}^{0.7} \quad \text{Eq 1.29}$$

$$K_m = 0.0791 d_{cil}^{0.4} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{-0.344} D^{0.644} w_{cil}^{0.7} \quad \text{Eq 1.30}$$

$$K_m = 0.0791 d_{cil}^{0.43} \left(\frac{\eta}{\rho}\right)^{-0.344} D^{0.644} f^{0.7} \quad \text{Eq 1.31}$$

dependendo se a taxa de rotação é expressa em velocidade linear, angular ou rpm.

1.7.7. Tensão de cisalhamento (*RCE*)

A turbulência do fluido origina uma tensão de cisalhamento na superfície do eletrodo.

A equação mais usada para calcular a tensão de cisalhamento em eletrodos rotativos continua a ser a proposta por Eisenberg^{33 35}:

$$\tau_{cil} = 0.0791 \rho \text{Re}^{-0.3} v_{cil}^2 \quad \text{Eq 1.32}$$

1.7.8. Taxa de rotação vs. velocidade do fluido na tubagem

Quando se quer simular as condições de campo é essencial escolher a rotação certa do eletrodo para os ensaios eletroquímicos, sendo que houve casos em que o *RCE* falhou na reprodução da corrosão que ocorre nas condições de campo.³⁶ Isso pode acontecer devido à rigidez do metal³⁷ ou a limitações práticas que o *RCE* tem em simular uma certa gama de diâmetros da tubagem.³⁸

Tendo em conta estes fatores e com uma abordagem computacional, Silverman³⁸ relacionou a taxa de rotação do eletrodo cilíndrico rotativo com a velocidade de transporte de um fluido numa tubagem:

$$v_{cil} = 0.1185 \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{d_{cil}^{\frac{3}{7}}}{d_t^{\frac{5}{28}}}\right) \text{Sc}^{-0.0857} v_t^{5/4} \quad \text{Eq. 1.33}$$

Onde d_t e v_t são respetivamente o diâmetro da tubagem e a velocidade do fluido na tubagem.

A Tabela 1.2 mostra os parâmetros hidrodinâmicos para o *RCE*, obtidos por métodos computacionais⁰:

Tabela 1. 2) Parâmetros hidrodinâmicos para o RCE obtidos por métodos computacionais.

Rotation Rate F (RPM)	Rotation Rate ω (rad/s)	Surface Velocity* U_{cyl} (cm/s)	Wall Sheer Stress* τ_{cyl} (g/cm s ²)	Reynolds Number* Re (unitless)
5	0.524	0.39	0.0035	66
10	1.047	0.79	0.0113	131
20	2.094	1.57	0.0366	263
50	5.236	3.93	0.1737	657
100	10.47	7.85	0.5642	1315
200	20.94	15.7	1.8332	2629
250	26.18	19.6	2.6789	3287
500	52.36	39.3	8.7039	6573
1000	104.7	78.5	28.279	13146
2000	209.4	157	91.879	26293
3000	314.2	236	183.05	39439
4000	418.9	314	298.52	52586

* unitless = adimensional

1.8. Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são compostos que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

Os mecanismos de atuação de um inibidor são tipicamente: adsorção na superfície do metal, formação de óxidos na superfície do metal e reação entre o inibidor e o agente corrosivo.³⁹

Um estudo recente mostra que nos EUA, 43.3% da procura de inibidores é só para a indústria do petróleo/gás, e que em 2017 serão gastos por volta de 2.5 bilhões dólares só com este tipo de produto.³⁹

A classificação dos inibidores (Figura 1.12) pode ser feita de acordo com: a natureza química sendo orgânicos ou inorgânicos, o mecanismo de ação sendo anódicos, catódicos ou por adsorção e como oxidantes ou não oxidantes.⁴⁰

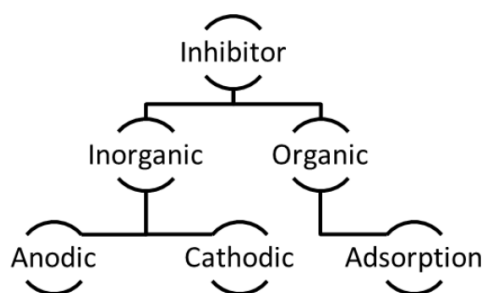


Figura 1. 12) Classificação dos inibidores.

1.8.1. Inibidor de corrosão orgânico

Como já referido anteriormente, inibidores orgânicos atuam como inibidores anódicos e catódicos simultaneamente, e como regra geral, o mecanismo de atuação é o de adsorção à superfície do metal formando um filme protetor que diminuirá as reações eletroquímicas à superfície do metal. (Figura 1.13).⁴⁰

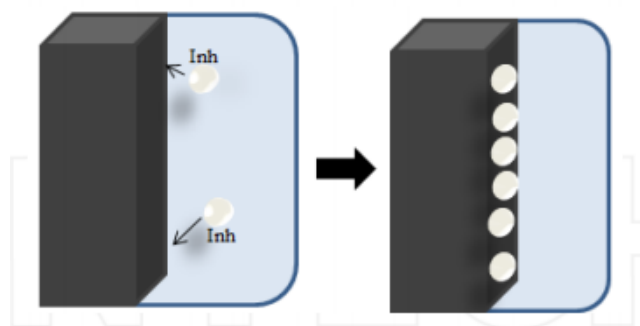


Figura 1. 13) Ilustração da adsorção do inibidor à superfície do metal.

A eficiência deste tipo de inibidores vai depender da sua estrutura química, tamanho da molécula, tipo e número de ligações (π ou σ) existentes na molécula, da natureza da superfície metálica e da capacidade do filme se compactar ou formar ligações cruzadas.⁴⁰ A presença de grupos polares que contêm átomos de S, O ou N esta relacionada com a eficiência do inibidor porque é a partir destes grupos que se vai dar a adsorção no metal.⁴¹

O inibidor em estudo tem uma composição à base de aminas quaternárias e imidazolinias (figura 1.14 e 1.15). A adsorção do inibidor à superfície do metal pode ser física, envolvendo forças atrativas electrostáticas entre o inibidor iónico e o metal carregado eletricamente, ou química, onde há partilha de um par de e^- entre o inibidor não-iónico e o metal.⁴² Utilizando este inibidor estaremos na presença, destes dois mecanismos de adsorção, já que as aminas quaternárias adsorvem-se fisicamente e as imidazolinias adsorvem-se quimicamente.⁴²

É verdade que este tipo de inibidores são muito eficientes, mas apresentam toxicidade biológica e são considerados muito perigosos para o ambiente³⁸

A eficiência do inibidor pode ser calculada da seguinte forma⁴²:

$$E_f = \frac{TC_0 - TC_i}{TC_0} \cdot 100 \quad \text{Eq 1.34}$$

E_f - Eficiência do inibidor (%)

TC_i - Taxa de corrosão do metal inibido (mm.ano⁻¹)

TC_0 - Taxa de corrosão do metal não-inibido (mm.ano⁻¹)

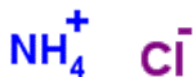


Figura 1.14) Estrutura química de um Sal de amina quaternária ⁴³

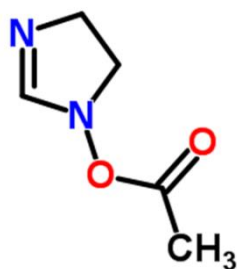


Figura 1.15) Estrutura química do Acetato de Imidazolina ⁴³

2. Técnicas Eletroquímicas para estudo de processos corrosivos

2.1. Potencial de Circuito Aberto (potencial de corrosão)

Um metal que é corroído numa determinada solução assume um potencial característico denominado potencial de corrosão.

Vamos admitir um processo de corrosão de um metal – Me - numa solução desarejada que envolve apenas a dissolução do metal (reação anódica) e a redução de hidrogénio (reação catódica). Admitindo que a solução tem uma elevada condutividade (despreza-se a queda óhmica), cada reação acima será caracterizada pelo respetivo potencial de equilíbrio e as correspondentes curvas de polarização. Para que haja corrosão o potencial de equilíbrio da reação anódica E_{Me} tem de ser menor que o da reação catódica E_H .⁴⁴

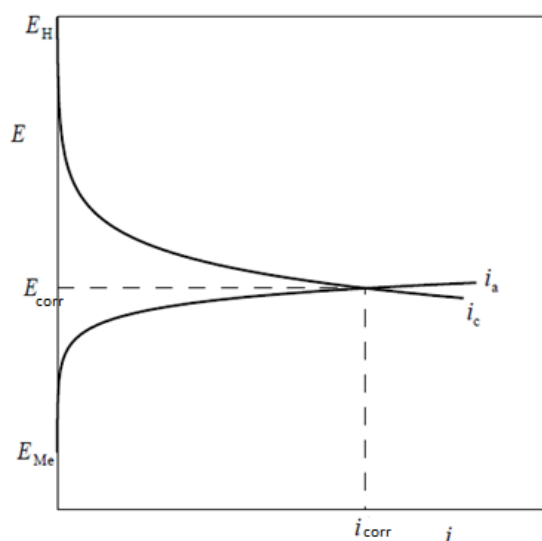


Figura 2. 1) Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desarejada.

Enquanto o metal se dissolve, gera-se eletrões necessários para a redução de hidrogénio. É necessário que a carga elétrica transferida da reação anódica seja igual à carga absorvida pela reação catódica. Isto acontece quando a intensidade de corrente anódica (i_a) e catódica (i_c) se igualam, e para tal, o sistema terá de assumir um potencial intermediário, que corresponde à interseção das curvas anódica e catódica. Esse potencial intermédio é então designado de potencial de corrosão (E_{corr}) (Figura 2.1).⁴⁴

O potencial de corrosão é dos parâmetros mais fáceis de determinar experimentalmente, como se trata de um potencial intrínseco ao metal, basta termos um eletrodo de referência que a medição é direta. O potencial medido pode ser denominado também por potencial em circuito aberto.

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes para estudos de processos corrosivos e para aplicações práticas de técnicas de proteção à corrosão⁴⁴

2.2. Curvas de Polarização

Usando uma fonte externa de potencial (potenciostato) é possível impor ao metal um potencial diferente do de corrosão. Uma curva de polarização é então uma curva que relaciona o potencial imposto com a corrente medida no potenciostato, e representa o efeito global de todas as reações que ocorrem em simultâneo à superfície do eletrodo (Figura 2.2).

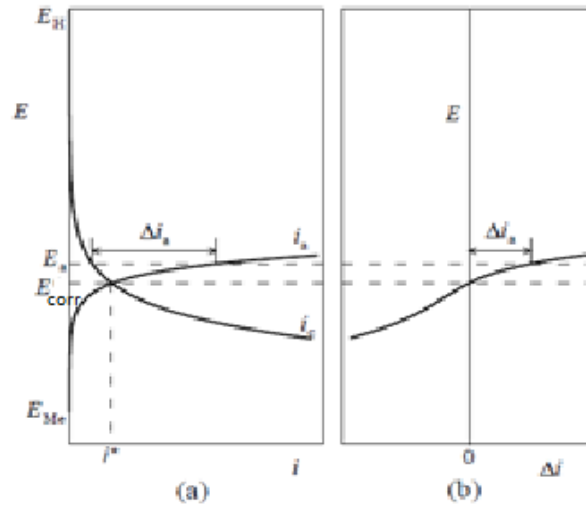


Figura 2.2) Curva de polarização (b) obtida num potenciostato para um caso de corrosão simples (a).

Quando o potencial aplicado é igual ao E_{corr} o potenciostato não regista nenhuma corrente pois, elas anulam-se ($i_a = i_c$). Se o potencial aplicado for diferente do potencial de corrosão, o potenciostato regista a diferença entre as correntes anódicas e catódicas:

$$\Delta i = i_a - |i_c| \quad \text{Eq. 2.1}$$

A partir destas curvas podem-se tirar inúmeras informações como a taxa de corrosão, declives de Tafel, resistências de polarização e outros.

2.3. Extrapolação de Tafel

As curvas de polarização do sistema de corrosão apresentado na figura anterior podem ter uma representação diferente num gráfico E vs. $\log |i|$ (Figura 2.3).

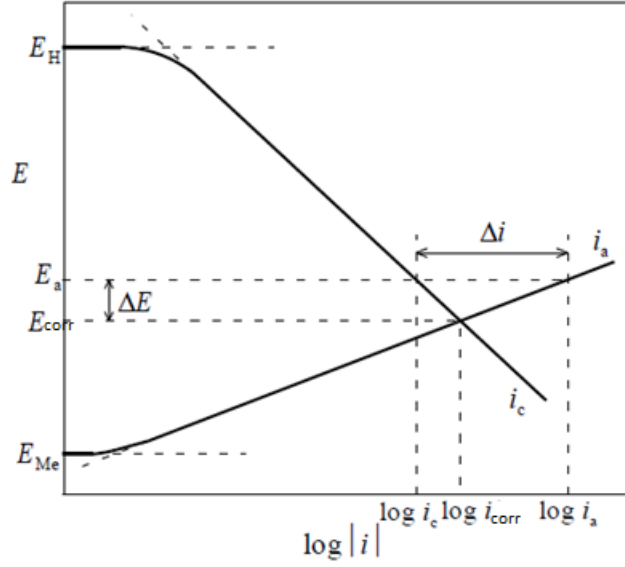


Figura 2.3) Ilustração esquemática potencial em função do logaritmo da corrente com extrapolação de retas de Tafel.

Sendo β_a e β_c os declives de Tafel das retas de polarização anódica e catódica respectivamente e $\Delta E = E^* - E_{corr}$, temos que⁴⁴:

$$\Delta E = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\Delta E = -\beta_c \log \frac{i_{corr}}{|i_c|} = \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_{corr}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Resolvendo as equações anteriores em ordem a i_a e i_c e substituindo na equação 2.1, temos a equação de Wagner-Traud⁴⁴:

$$\Delta i = i_{corr} \left(\exp \left(\frac{2.303 \Delta E}{b_a} \right) - \exp \left(\frac{2.303 \Delta E}{b_c} \right) \right) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Esta expressão é válida apenas quando as porções que definem E_{corr} e i_{corr} no diagrama E vs. $\log|i|$ são retas. Nos casos em que E_{corr} fica muito próximo de um dos potenciais de equilíbrio E_{Me} ou E_H , em geral a menos de 30 mV desses potenciais a equação de Tafel não é válida. Esta equação pode ser representada num gráfico E vs. $\log|i|$ (Figura 2.4), onde se verifica uma extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão e se determina a corrente de corrosão. Esta é a base do método de extrapolação da reta de Tafel.⁴⁴

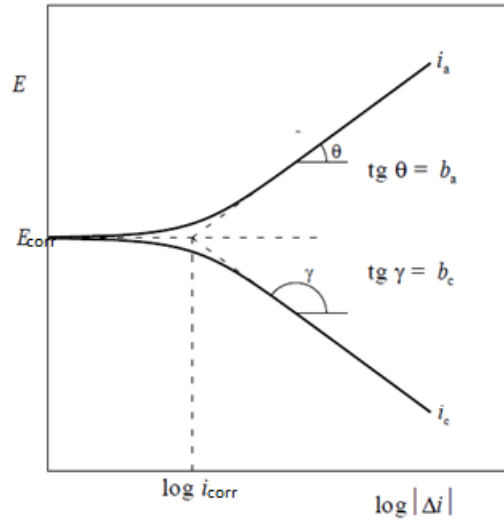


Figura 2.4) Representação de um gráfico de E vs. $\log |i|$

Uma das vantagens deste método é que, além da corrente de corrosão, permite determinar, a partir das retas de Tafel, os parâmetros β_a e β_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica γ , então $\beta_a = \tan \theta$ e $\beta_c = \tan \gamma$.⁴⁴

2.4. Resistência de Polarização Linear (RPL)

Stern e Geary determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão. Derivando a Equação 2.4 em ordem a ΔE no potencial de corrosão obtém-se⁴⁴:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i = 0} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Esta expressão é conhecida como equação de Stern-Geary, onde R_p designa a Resistência de Polarização, que não é mais do que o declive da tangente à curva de polarização experimental traçada (E vs. i) no potencial de corrosão.

Simplificando ainda a equação 2.5 obtém-se:⁴⁴

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde B é o coeficiente de Stern e é designado por:

$$B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)} \quad \text{Eq. 2.8}$$

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão, mas requer o conhecimento das constantes de Tafel.

A vantagem deste método é que não é necessário aplicar potenciais muito elevados, e assim o sistema sofre uma menor perturbação contrariamente ao método de Tafel que envolvem ΔE na ordem dos 250 mV.

A taxa de corrosão em mm.ano⁻¹ pode ser obtida a partir da equação 2.9⁴⁵:

$$TC = 3.27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} Eq}{\rho} \quad \text{Eq. 2.9}$$

2.5. Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de impedância baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação ao eléctrodo de trabalho sob a forma de onda sinusoidal de potencial:⁴⁶

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad \text{Eq. 2.10}$$

e na sua resposta em corrente⁴⁶

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 2.11}$$

A relação entre a perturbação imposta e a corrente de resposta vai depender da frequência da onda aplicada, denominando-se de impedância.⁴⁶

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Onde V_0 é a amplitude da onda (10mV), I_0 é a amplitude do sinal de corrente, ω é a frequência angular e φ é a diferença de fase entre os dois sinais.

Os valores de frequência da perturbação imposta podem ser representados num gráfico – Z_{imag} vs. Z_{real} designado por Diagrama de Nyquist (Figura 2.5)

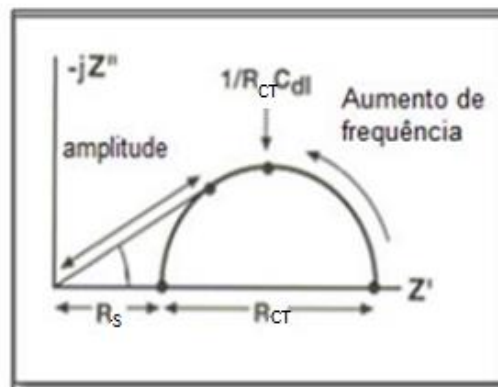


Figura 2.5) Exemplo de um diagrama de Nyquist.⁴⁷

Onde:

- R_s , é a soma das resistências do eletrólito, dos fios elétricos e da resistência interna dos eletrodos;
- R_{ct} , é a resistência a transferência de carga que está relacionada com a dificuldade em se polarizar o metal em condições onde predominam os fenômenos de transferência de carga;
- ω , é a frequência característica do arco, ou seja, a frequência dada pelo valor máximo da componente imaginária;
- C_{dl} , capacidade da dupla camada que se forma devido à separação de cargas nos dois lados da interface metal-eletrólito;

Na análise dos resultados de impedância utiliza-se o termo de circuito equivalente, ou seja, qualquer sistema eletroquímico pode ser representado por um modelo elétrico formado por um conjunto de resistências, condensadores e indutores. O diagrama de Nyquist da figura 2.5 representa o caso de corrosão mais simples e o respetivo circuito equivalente encontra-se na figura 2.6 onde temos a R_s em série com uma associação em paralelo do condensador e da R_{ct} .

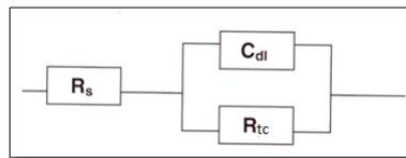


Figura 2.6) Circuito equivalente do diagrama de Nyquist da figura 2.5.

2.5.1. Alguns circuitos equivalentes em corrosão por CO₂

Como já foi referido anteriormente pode-se representar um sistema eletroquímico num modelo elétrico. A corrosão do aço carbono em ambientes saturados com CO₂ também foi estudada pela técnica de impedância e foram propostos circuitos equivalentes com e sem presença de inibidor.

Alguns autores⁴⁸ utilizaram os CE da figura 2.7 para ajustar os resultados dos espectros de impedância em sistemas sem e com a presença de inibidor respetivamente.

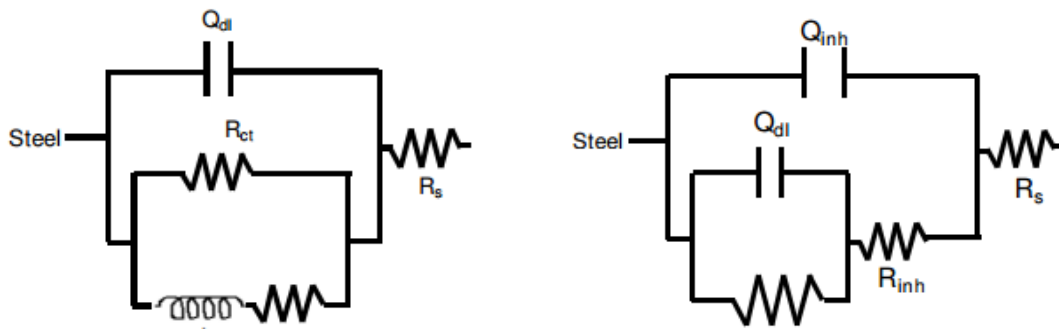


Figura 2.7) Circuito equivalente utilizado por Farelas e colaboradores para modelar o Sistema eletroquímico de um aço numa solução saturada com CO₂ sem inibidor e com inibidor.

Outros autores⁴⁹, utilizaram o CE representado na figura 2.8 como representação da interface metal/solução não inibida.

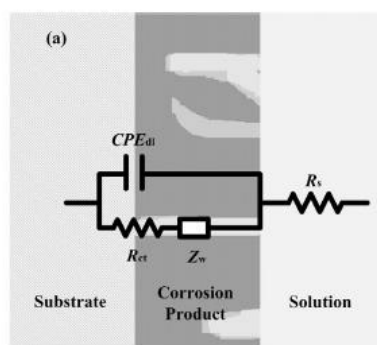


Figura 2.8) Circuito equivalente utilizado por Zhao⁴⁹ e colaboradores para modelar o Sistema eletroquímico de um aço numa solução saturada com CO₂ sem inibidor.

2.6. Monitorização da corrosão por CO₂

Existem várias técnicas de monitorização da corrosão por CO₂, sendo as mais utilizadas a perda de massa, análise de ferro nas correntes do fluido, Resistência de Polarização Linear (*LPR*), e a Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*).⁵⁰

A técnica de monitorização da corrosão baseada na perda de massa é a mais tradicional e a mais usada. Envolve a exposição de um provete num meio equivalente aquele que se encontra a tubagem. O tempo de exposição dos provetes podem variar desde dias a anos, inviabilizando esta técnica para monitorização instantânea da corrosão.⁵⁰

Outro método simples é análise de ferro no fluido das tubagens. Tem algumas limitações, pois é insensível à localização dos problemas de corrosão, fornecendo a taxa de corrosão global do sistema. Antes da análise da concentração de ferro, é importante saber que quantidade de ferro já existia no fluido, para evitar erros no cálculo da taxa de corrosão. Outra limitação, é o facto de os produtos de corrosão, por vezes, aderirem ao metal e por isso a análise do ferro pode não refletir a verdadeira taxa de corrosão. Independente das limitações, este método tem sido muito usado para a monitorização da corrosão, onde a concentração de ferro é medida diariamente.⁵⁰

Para a obtenção de taxas de corrosão de maneira rápida, usam-se as técnicas eletroquímicas *LPR* e *EIS*. As sondas são inseridas nas zonas de fluxo e os equipamentos podem ser acoplados a sistemas automáticos, permitindo uma monitorização contínua da corrosão. Para a utilização das técnicas é importante o fluido não ter baixa condutividade, e as sondas não estarem cobertas por hidrocarbonetos.⁵⁰

3. Materiais e métodos de análise

3.1. Variáveis

O objetivo é estudar a corrosão do aço-carbono API X65 e a eficiência de um inibidor, num ambiente saturado com CO₂ e numa solução altamente salina, variando a temperatura, a concentração de ferro em solução e a turbulência do fluido

Será considerado o sistema *Standard* aquele em que estas variáveis são de 70°C, 50 ppm Fe²⁺ e 1000 rpm, respectivamente.

3.2. Caracterização do eletrólito

A solução eletrolítica consistiu numa *brine* sintética composta por NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, NaCH₃COO, NaBr, KCl, CaCl₂.6H₂O, MgCl₂.6H₂O, BaCl₂.2H₂O, SrCl₂.6H₂O e FeCl₂.4H₂O. As respectivas concentrações e a quantidade de reagente a pesar estão apresentadas na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2 respectivamente.

Tabela 3. 1) Concentração dos iões constituintes da solução eletrolítica.

Ião	Concentração (mg/L)
Cloro (Cl ⁻)	25700
Bromo (Br ⁻)	98
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	1180
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	41
Acetato (CH ₃ COO ⁻)	5
Calcio (Ca ²⁺)	1880
Magnésio (Mg ²⁺)	1030
Potássio (K ⁺)	475
Sódio (Na ⁺)	12800
Estrôncio (Sr ²⁺)	72
Bário (Ba ²⁺)	3
Ferro (Fe ²⁺)	50

Tabela 3. 2) Descrição dos reagentes utilizados na preparação da solução eletrolítica.

Reagente	Massa a pesar/ g	Marca	Pureza/ %
NaCl	62.0398	Scharlau	99
KCl	1.8114	LabChem	99
CaCl ₂ .6H ₂ O	20.553	Sigma-Aldrich	98
MgCl ₂ .6H ₂ O	17.2312	LabChem	98
BaCl ₂ .2H ₂ O	0.0110	Panreac	99
SrCl ₂ .6H ₂ O	0.4382	Sigma-Aldrich	99
Na ₂ SO ₄	3.4896	Carlo Erba	99
NaBr	0.2550	Sigma-Aldrich	99
NaHCO ₃	0.1130	Panreac	99
FeCl ₂ .4H ₂ O	0.3488	Panreac	>63
NaCH ₃ CO ₂	0.0138	Panreac	99

O O₂ é um forte oxidante e é capaz de acelerar a corrosão do material, já que a cinética da redução do O₂ no metal é rápida.⁵¹ Muitos investigadores reportaram que havendo apenas vestígios de O₂, as taxas de corrosão do aço aumentam. Isto acontece porque o O₂ torna o filme de FeCO₃ menos protetor e quando interage com inibidores de corrosão, fazem estes perder a sua eficiência.^{51 52} Para o oxigénio não ter influência no processos de corrosão, tem de ser mantido abaixo da concentração de 40 ppb.^{52 53}

A solução eletrolítica foi borbulhada com CO₂ (fornecido pela Air Liquide) durante 5h, até a concentração de oxigénio dissolvido ser < 40 ppb. Esta concentração foi retirada de um medidor de O₂ dissolvido da marca Hanna, modelo Edge. Após o desarejamento, a solução foi colocada à temperatura desejada com o auxílio de um banho de circulação (marca *Julabo*) e o FeCl₂.4H₂O era adicionado imediatamente antes do início do ensaio. O pH era medido após a introdução do ferro por um medidor da Hanna, modelo HI98191, tendo variado entre 5.8 e 6.2.

3.3. Sistema Eletroquímico

A montagem do sistema eletroquímico encontra-se na Figura 3.1.

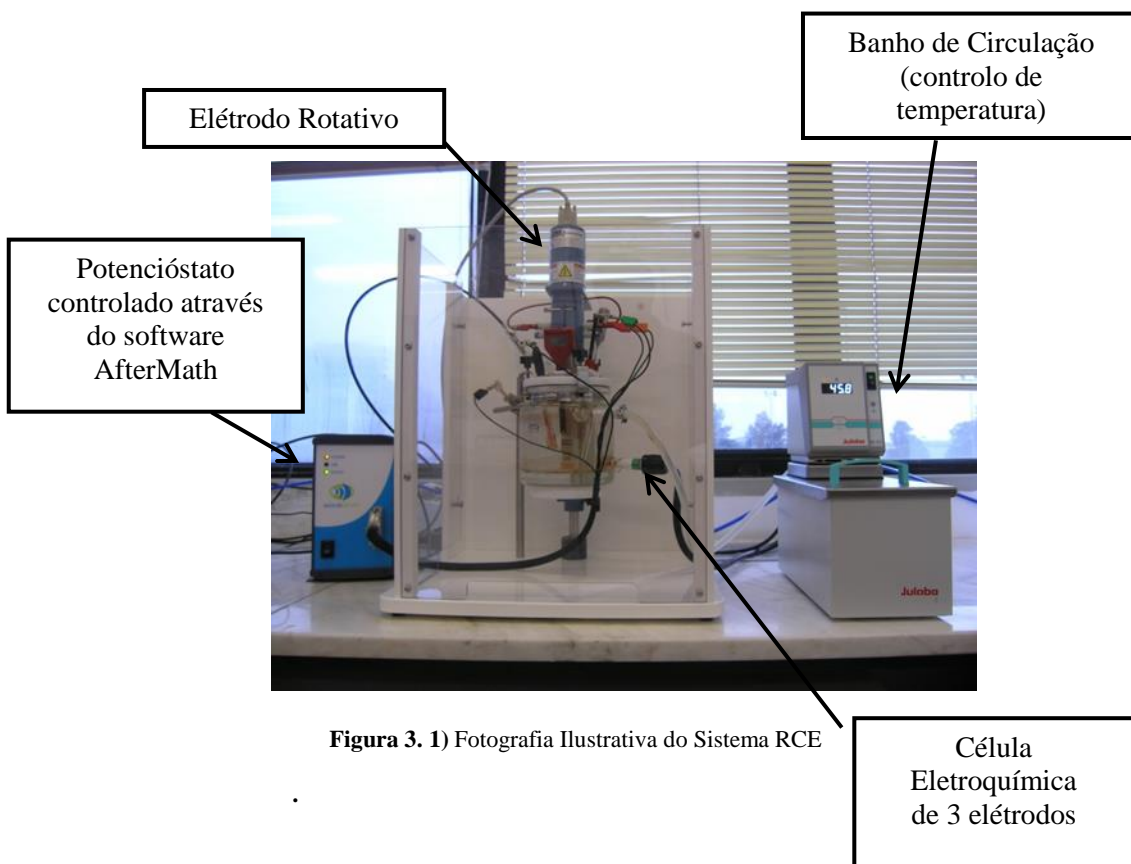


Figura 3. 1) Fotografia Ilustrativa do Sistema RCE

A célula eletroquímica consiste num sistema composto por 3 eletrodos: eletrodo de trabalho – aço carbono API X65, eletrodo de referência – Ag/AgCl e eletrodo auxiliar - platina.

O potenciostato utilizado (modelo Wavedriver 10) para a realização da técnica de LPR, o motor RCE, o controlador da velocidade de rotação e as células eletroquímicas utilizadas pertencem à marca *Pine Research Instrumentation*. O potenciostato utilizado para a realização das técnicas de EIS e polarização de Tafel foi um VoltaLab PGZ100.

3.4. Caracterização do eletrodo de trabalho

Como eletrodo de trabalho são utilizados cilindros de aço carbono API X65, com diâmetro de 1.49cm e altura de 0.64cm, com uma área exposta de 3.00cm².

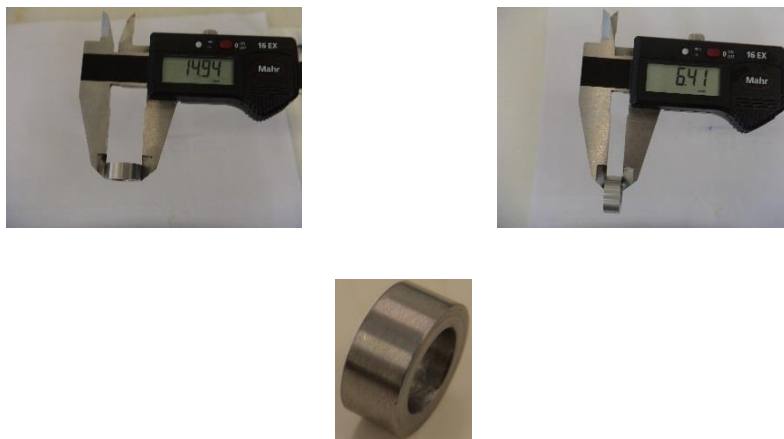


Figura 3. 2) Fotografia ilustrativa do eletrodo de trabalho.

A composição química do aço encontra-se na tabela 3.3⁵⁴.

Tabela 3. 3) Composição química do aço carbono API 5L X65.

Aço	Composição química							
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti
<u>API 5L X65</u>	0.16	0.45	1.65	0.020	0.010	0.09	0.05	0.06

A figura 3.3 mostra uma microestrutura do aço em estudo, obtida por um Microscópio Ótico da Carl Zeiss, modelo Axiotech 100HD-3D, onde se pode observar a ferrite agregada a carbonetos.⁵⁵



Figura 3. 3) Microestrutura do aço em estudo (500X).

A figura 3.4 ilustra a morfologia da superfície do material antes e após a realização dos ensaios eletroquímicos, obtida por SEM.

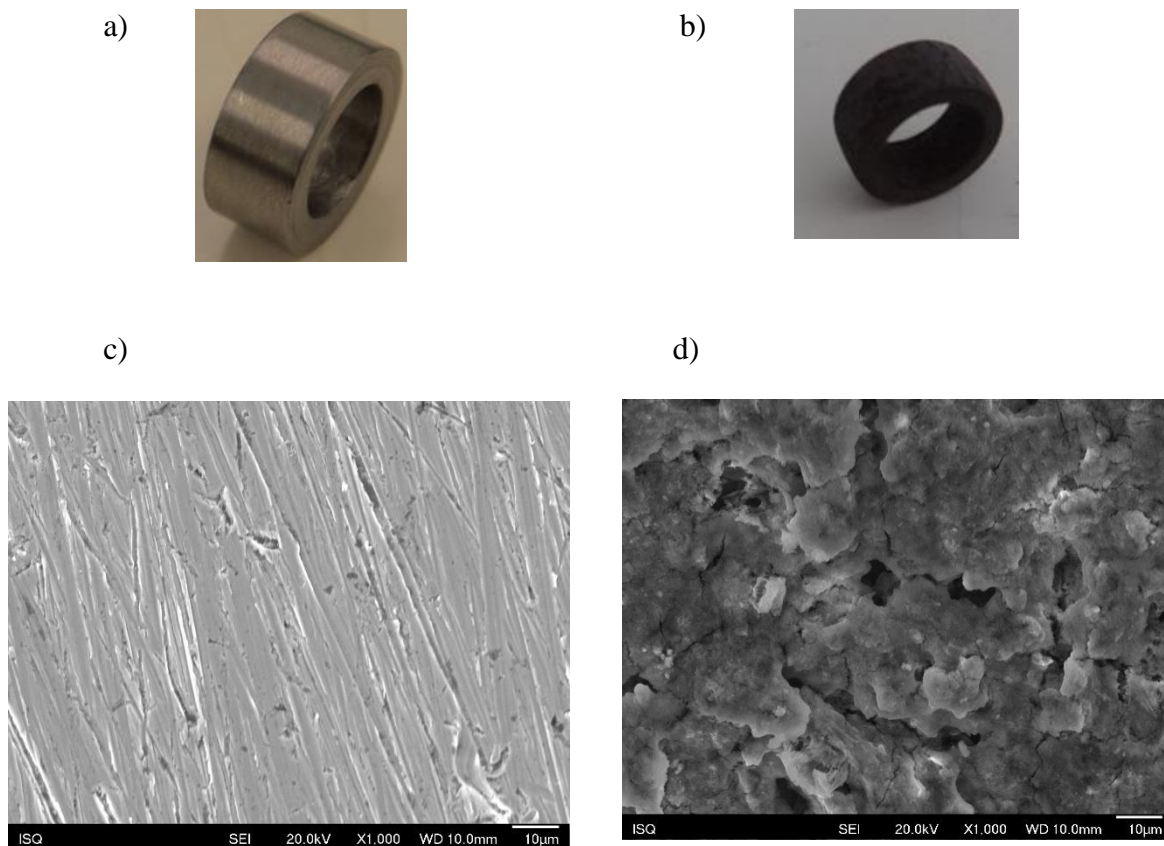


Figura 3. 4) Fotografias ilustrativas do elétrodo de trabalho antes(a) e após (b) dos ensaios eletroquímicos; Fotomicrografias ilustrativas obtidas por SEM da morfologia da superfície do material antes (c) e após (d) os ensaios eletroquímicos.

Antes de iniciar o ensaio procedeu-se ao polimento do elétrodo de trabalho, para retirar produtos de corrosão / óxidos da superfície do metal. O polimento foi feito de forma manual com lixas de carboneto de silício desde uma granulometria de 80 e sucessivamente mais finas até 1200. Após cada polimento o elétrodo foi lavado com acetona e devidamente seco.

3.5. Técnicas de Análise

As análises eletroquímicas foram as seguintes:

- Potencial de Circuito Aberto (OCP) durante 45 minutos, adaptado da Norma G59-91;⁵⁶
- Resistência de Polarização Linear (LPR), num intervalo suficiente que se observe uma linearidade em torno do potencial de corrosão (de -5 a 5 mV em relação ao E_{corr}) e uma velocidade de varrimento pequena para garantir o equilíbrio das reações (0.167 mV/s);⁵⁷
- Polarização de Tafel: O varrimento foi feito a uma velocidade de 3.33mV/s num intervalo de potenciais de -250 a + 250 mV em torno no E_{corr} ⁵⁸
- Espetroscopia de impedância eletroquímica (EIS): as medições foram feitas no E_{corr} , num intervalo de frequências entre 1kHz e 10mHz. Utilizou-se o diagrama de Nyquist para retirar a R_{ct} , admitindo que o circuito equivalente é o mais simples, onde temos a R_s em série com uma associação em paralelo do condensador e da R_{ct} .

Para o cálculo da constante B existem dois métodos:

- um envolve uma aproximação teórica, tendo como base o material em estudo (ferro) e assumindo que por cada átomo de ferro corroído há $2e^-$ envolvidos, obtém-se um B de 12 ou 13 mV.
- o outro envolve as curvas de Tafel; contudo, na prática, dada a dificuldade em obter curvas de Tafel reprodutíveis, opta-se pelo uso de um valor estimado teórico de B .

4. Tratamento de Resultados

4.1. Efeito da concentração de Ferro na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor

Tal como visto no capítulo 1, carbonatos e carbonetos de ferro formados à superfície do metal podem baixar a taxa de corrosão, mas também podem afetar o funcionamento do inibidor. Neste capítulo vai proceder-se ao estudo da influência da concentração de ferro na *brine* na taxa de corrosão do metal e, consequentemente, na eficiência do inibidor.

O Gráfico 4.1 mostra a taxa de corrosão, medida pela técnica LPR, do metal durante 24 h para diferentes concentrações de ferro na *brine*. Sendo a sobressaturação do carbonato de ferro descrita como:⁵⁹

$$SS = \frac{C_{Fe^{2+}} + C_{CO_3^{2-}}}{K_{SP}} \quad \text{Eq.4.1}$$

Aumentando o Fe^{2+} no meio, aumenta a sobressaturação do $FeCO_3$, tornando a precipitação do filme à superfície do eletrodo mais fácil, ou seja, para concentrações de ferro mais altas há uma menor taxa de corrosão.

O sistema com 50 ppm Fe^{2+} mostra uma gama de valores de taxa de corrosão entre 3.7 e 4.4 mm.ano⁻¹. Durante as primeiras 17 h de ensaio há um decréscimo na taxa de corrosão e, posteriormente, um ligeiro aumento. Estudos anteriores mostram que na presença de fluxos turbulentos é difícil a formação de $FeCO_3$ ⁵⁹, mas o ligeiro decréscimo na taxa de corrosão pode ser devido à formação desse filme. O posterior aumento pode-se dever ao acoplamento galvânico entre a ferrite e a cementite, sendo que o potencial de redução do Fe_3C é maior que o do ferro, induzindo a dissolução do ferro (ferrite).⁹⁾ A turbulência do fluido também pode ter retirado o filme formado à superfície do metal e contribuir para o posterior aumento da taxa de corrosão.⁶⁰

Para os outros sistemas a taxa de corrosão sofreu ligeiros decaimentos ao longo do tempo devido à formação do filme de $FeCO_3$. As taxas de corrosão variaram entre 2.3 e 2.9 mm.ano⁻¹ para o sistema com 100 ppm, e entre 1.6 e 1.8 mm.ano⁻¹ para o sistema com 150 ppm de ferro.

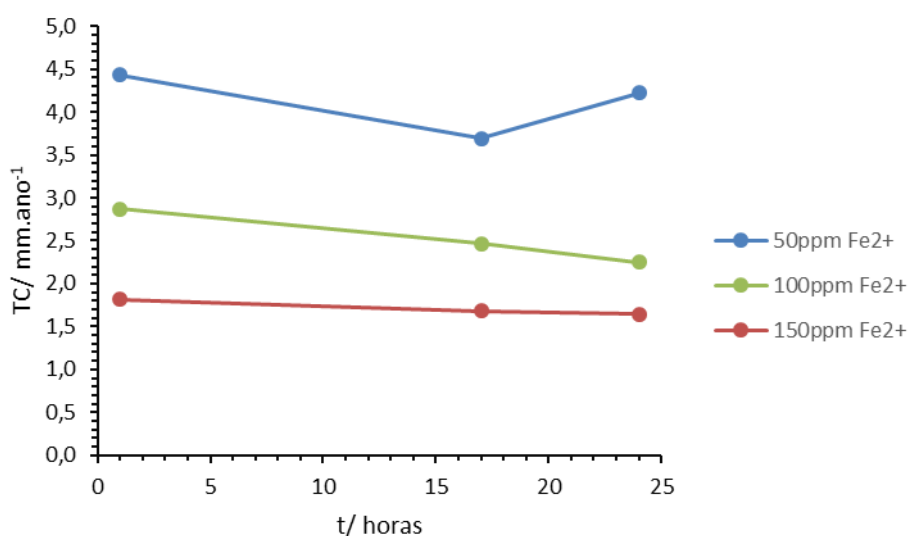


Gráfico 4.1) Efeito da concentração de ferro em solução na taxa de corrosão a 70 °C.

O efeito da concentração de Fe^{2+} na eficiência do inibidor de corrosão foi estudada aplicando as técnicas de LPR, curvas de polarização de Tafel e EIS. Com base nos resultados obtidos anteriormente foram selecionadas para estudo as concentrações de 50 ppm e 150 ppm Fe^{2+} .

4.1.1. Sistema 50 ppm Fe^{2+}

O gráfico 4.2a) evidencia a variação da taxa de corrosão obtida por LPR durante 24 h com a adição do inibidor no sistema *standard*. Na primeira hora após adicionar o inibidor (10 e 30 ppm), observa-se um decréscimo enorme da taxa de corrosão para valores abaixo dos 0.16 mm.ano^{-1} . Pelo gráfico 4.2b) verifica-se que para maiores concentrações de inibidor, atingem-se taxas de corrosão mais baixas, sendo que em ambos os casos a eficiência do inibidor acaba por ultrapassar os 99% ao fim de 24 horas.

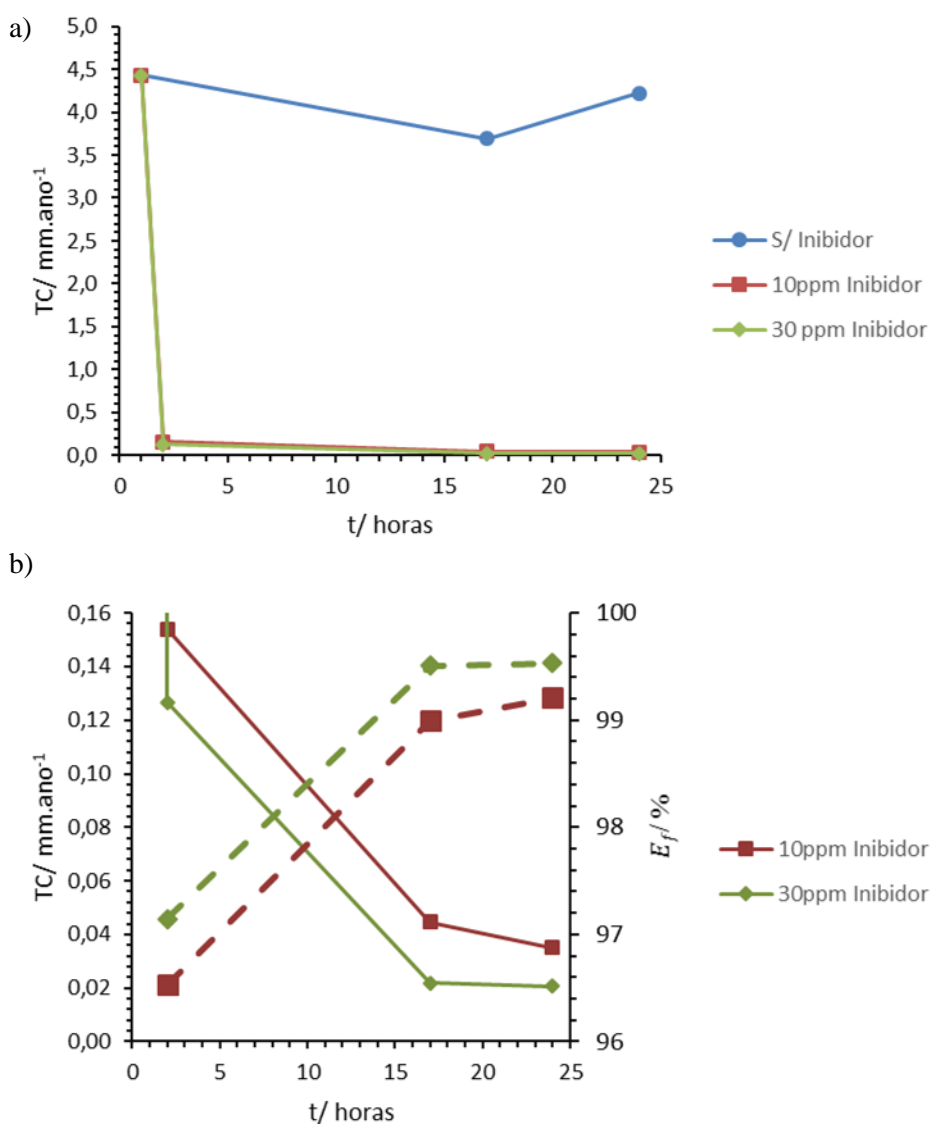


Gráfico 4.2) Efeito da adição de inibidor na taxa de corrosão (—) (a); ampliação de (a) para TC mais pequenas e eficiência do inibidor durante 24 h (- - - -) (b), 70°C, 1000 rpm, 50 ppm Fe^{2+} .

O Gráfico 4.3 ilustra a variação do potencial de corrosão após 24 h da adição do inibidor.

Existe uma mudança do E_{corr} com a adição do inibidor, este move-se para valores mais positivos. Esta mudança é característica na presença de inibidores anódicos e mistos como são os orgânicos.⁶¹ Cao⁶² reportou que esta mudança deve-se à capacidade do inibidor bloquear os locais ativos do metal. O autor considerou que oxidação do ferro e a redução do hidrogénio dá-se no mesmo local ativo, e que a adsorção do inibidor nesse local ativo faz com que este se altere, interferindo diretamente nas reações anódicas e catódicas. Os resultados indicam uma proporcionalidade entre o E_{corr} e a eficiência do inibidor ao fim de 24 h. Tal como esperado, até pelos resultados já estudados anteriormente, a resistência de polarização aumenta com a concentração de inibidor e a j_{corr} diminui (Tabela 4.1).

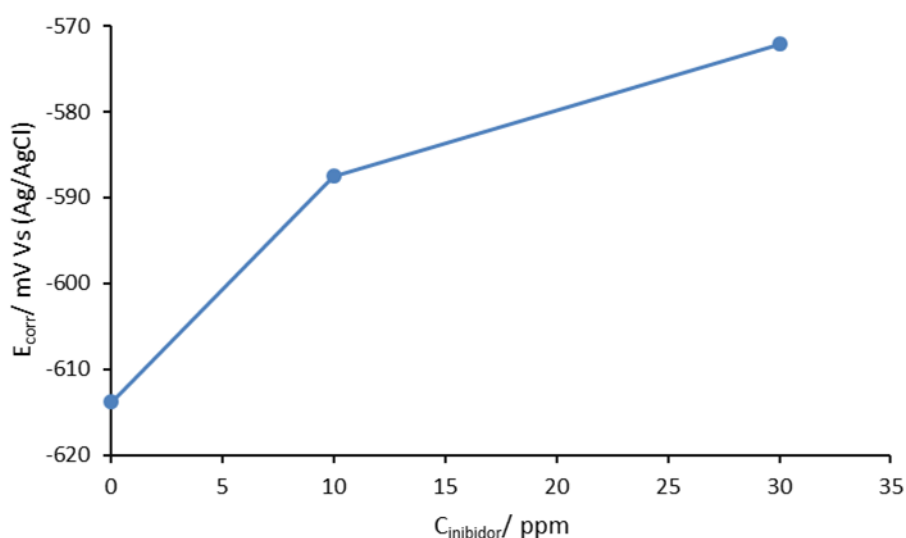


Gráfico 4.3) Variação do E_{corr} com a concentração de inibidor após 24h, 70 °C, 1000rpm, 50ppm Fe^{2+} .

Tabela 4. 1) Valores de R_p e j_{corr} retirados pela Técnica de LPR após 24h de adicionado o inibidor.

$C_{inibidor} / \text{ppm}$	$R_p / \Omega.\text{cm}^2$	$j_{corr} / \text{mA}.\text{cm}^{-2}$
0	32	0.3750
10	3897	0.0038
30	6624	0.0018

Pelas curvas de polarização de Tafel (Gráfico 4.4) podemos notar que a presença do inibidor atuou a nível da reação catódica e anódica. O decréscimo da taxa de corrosão associada aos ramos das curvas anódica e catódica em direção a correntes mais baixas comprova que o inibidor bloqueou os locais anódicos e catódicos.⁵⁹ Deste método também se retiraram os parâmetros eletroquímicos E_{corr} , j_{corr} , β_a e β_c (Tabela 4.2).

Tabela 4. 2) Parâmetros eletroquímicos retirados das curvas de Tafel, 70 °C, 1000 rpm, 50 ppm Fe²⁺

$C_{inibidor}/$ ppm	$E_{corr}/$ mV Vs Ag/AgCl	$\beta a/$ mV	$\beta c/$ mV	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²
0	-666.7	141.4	-351.1	0.6474
10	-592.2	62.7	-126.8	0.0069
30	-624.0	137.9	-106.0	0.0063

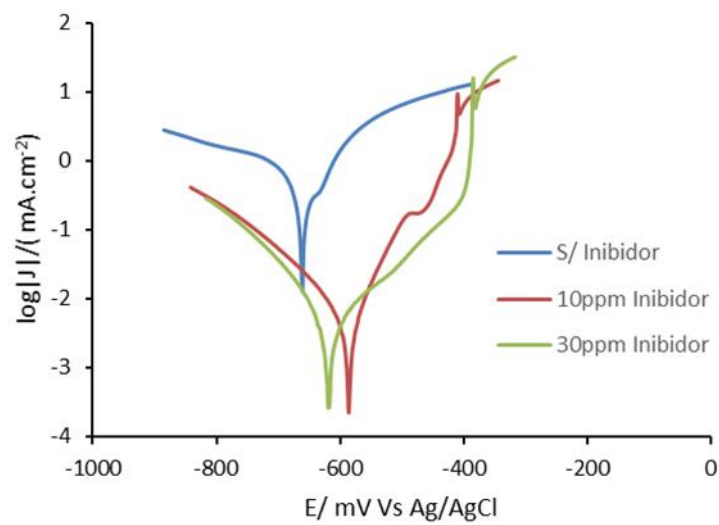
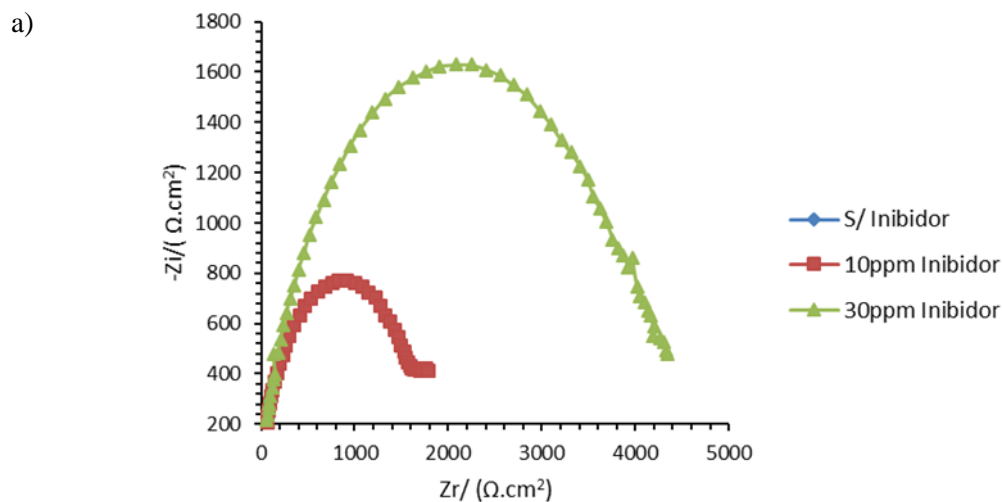


Gráfico 4.4) Efeito do inibidor nas curvas de polarização de Tafel, 70°C, 1000rpm, 50ppm Fe²⁺

Os resultados de EIS obtidos após 24h de atuação do inibidor no sistema *standard* estão representados no gráfico 4.5 pelo diagrama de Nyquist. A baixas frequências observa-se um *loop* indutivo quando não existe inibidor no meio, sendo que este *loop* desaparece quando se adiciona inibidor. Observa-se que aumentando a concentração de inibidor, há um aumento de diâmetro do arco capacitivo característico da maior resistência à transferência de carga, o que comprova uma maior adsorção do inibidor à superfície do metal.



b)

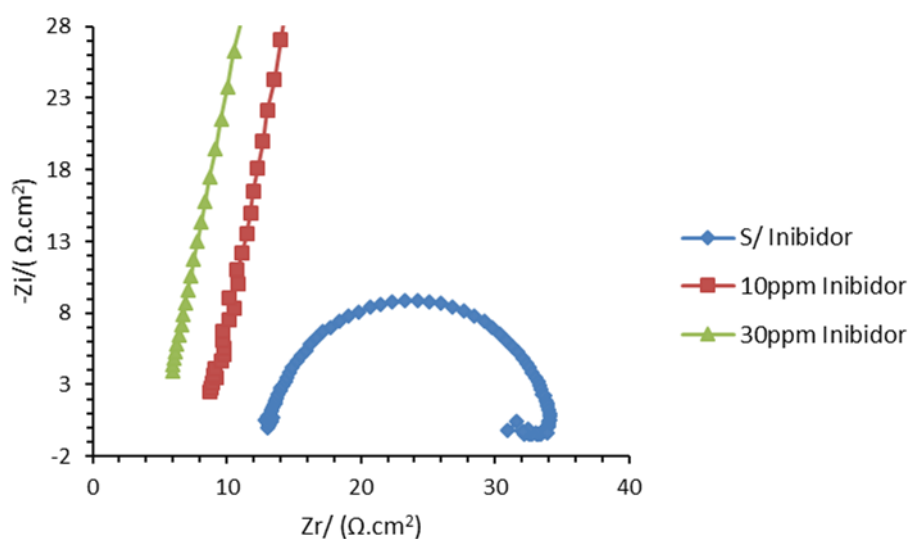


Gráfico 4.5) Resultados de impedância obtidos com a variação da concentração de inibidor (diagrama de Nyquist) (a); Ampliação de (a) para baixas impedâncias, 70°C, 1000rpm, 50ppm Fe²⁺.

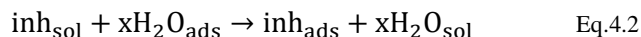
Tabela 4. 3) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.5.

$C_{inibidor}/$ ppm	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}/$ $\mu F.cm^{-2}$
0	13.34	20	1411
10	9.74	1754	143
30	-	4434	127

Vários autores atribuíram o *loop* indutivo, na ausência de inibidor, à adsorção de um produto intermediário à superfície do metal (eq.1.4, 1.5 e 1.6).⁶³ Farelles e colaboradores⁶³ estudaram o processo de dissolução do aço em ambientes saturados por CO₂ e reportaram que este *loop* indutivo só está presente durante algumas horas de imersão. A constante formação de cementite pode levar a um aumento de locais favoráveis para a reação de adsorção anterior tornando menos favorável os processos de transferência de carga. Com o aumento da área de cementite a reação 1.4 torna-se rápida e deixa de controlar o mecanismo de dissolução da ferrite, ficando a cargo da redução de hidrogénio, o que leva ao desaparecimento do *loop* indutivo a frequências mais baixas.

Tendo em conta os resultados de EIS podemos observar que o *loop* indutivo desaparece com a adição de inibidor. Foi reportado⁶⁴ que a adsorção das moléculas de inibidor pode ser

considerada como um processo de *quasi-substituição* entre o inibidor e as moléculas de água adsorvidas na superfície do metal:



Este desaparecimento do *loop* poderá ser indicativo de que as moléculas de inibidor estejam suficientemente adsorvidas à superfície do material.⁴⁸

Os parâmetros retirados desta técnica estão compilados na Tabela 4.3 e estão de acordo com as técnicas já realizadas anteriormente. Para além da resistência a transferência de carga ter aumentado com a adição de inibidor, também a capacidade da dupla camada diminuiu.

O comportamento da C_{dl} em Farad pode ser explicado pela seguinte expressão⁴⁸:

$$C_{dl} = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{\delta} \quad \text{Eq.4.3}$$

A – Área superficial do metal (m^2)

ε – Constante dielétrica do meio

ε_0 – Permissividade no vácuo (Farad.m^{-1})

δ – Espessura da dupla camada (m)

Quando é adicionado inibidor ao sistema, este é adsorvido tornando a área ativa do metal cada vez menor. A expressão 4.3 evidencia que a C_{dl} é proporcional à área ativa do metal, logo, quanto mais moléculas de inibidor houverem adsorvidas no metal menor será a C_{dl} . A resistência à transferência de carga aumenta com o número de moléculas de inibidor adsorvidas⁴⁸.

Através dos resultados da R_{ct} , foram calculadas as taxas de corrosão e compararam-se com as mesmas obtidas pela técnica de LPR. Também foram comparados os resultados da eficiência do inibidor em ambos os casos. (gráfico 4.6)

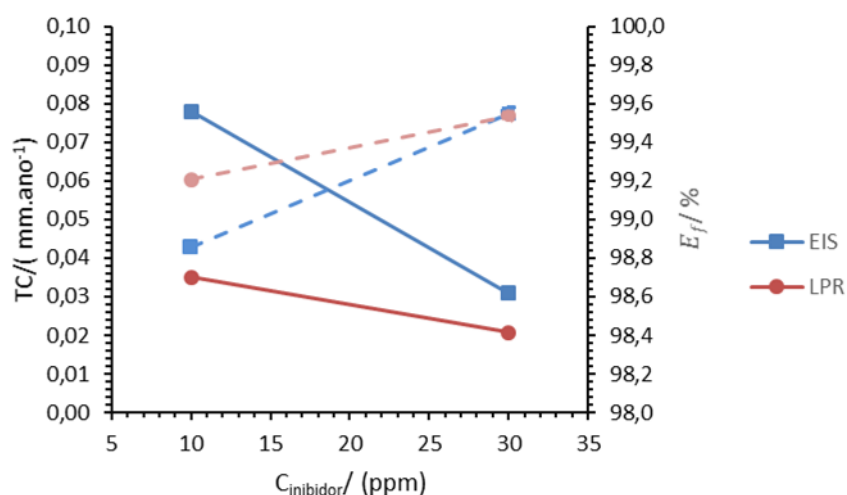


Gráfico 4.6) Taxas de corrosão (____) obtidas para diferentes concentrações de inibidor após 24h pelas técnicas LPR e EIS e consequentes eficiências (- - - -).

Os valores da taxa de corrosão obtidos por EIS são maiores que aqueles obtidos por LPR, aproximadamente o dobro no caso do sistema com 10 ppm inibidor. Contudo, é possível afirmar que a eficiência elevada do inibidor foi confirmada por ambas as técnicas.

4.1.2. Sistema 150 ppm Fe^{2+}

Nesta secção será apresentado o estudo referente ao sistema que contém 150 ppm de Fe^{2+} . Tal como verificado anteriormente, há um grande decréscimo na taxa de corrosão 1 h após o inibidor atuar (menores que 0.4 mm.ano^{-1}). Mais uma vez para maiores concentrações de inibidor, mais baixas são as taxas de corrosão e, consequentemente, mais eficiente é o inibidor (gráfico 4.7).

Após as 24 h a TC decaiu de 1.81 mm.ano^{-1} para 0.048 e $0.035 \text{ mm.ano}^{-1}$ quando usados 10 ppm e 30 ppm respetivamente no meio. Verificou-se que a eficiência do inibidor ultrapassou os 95%.

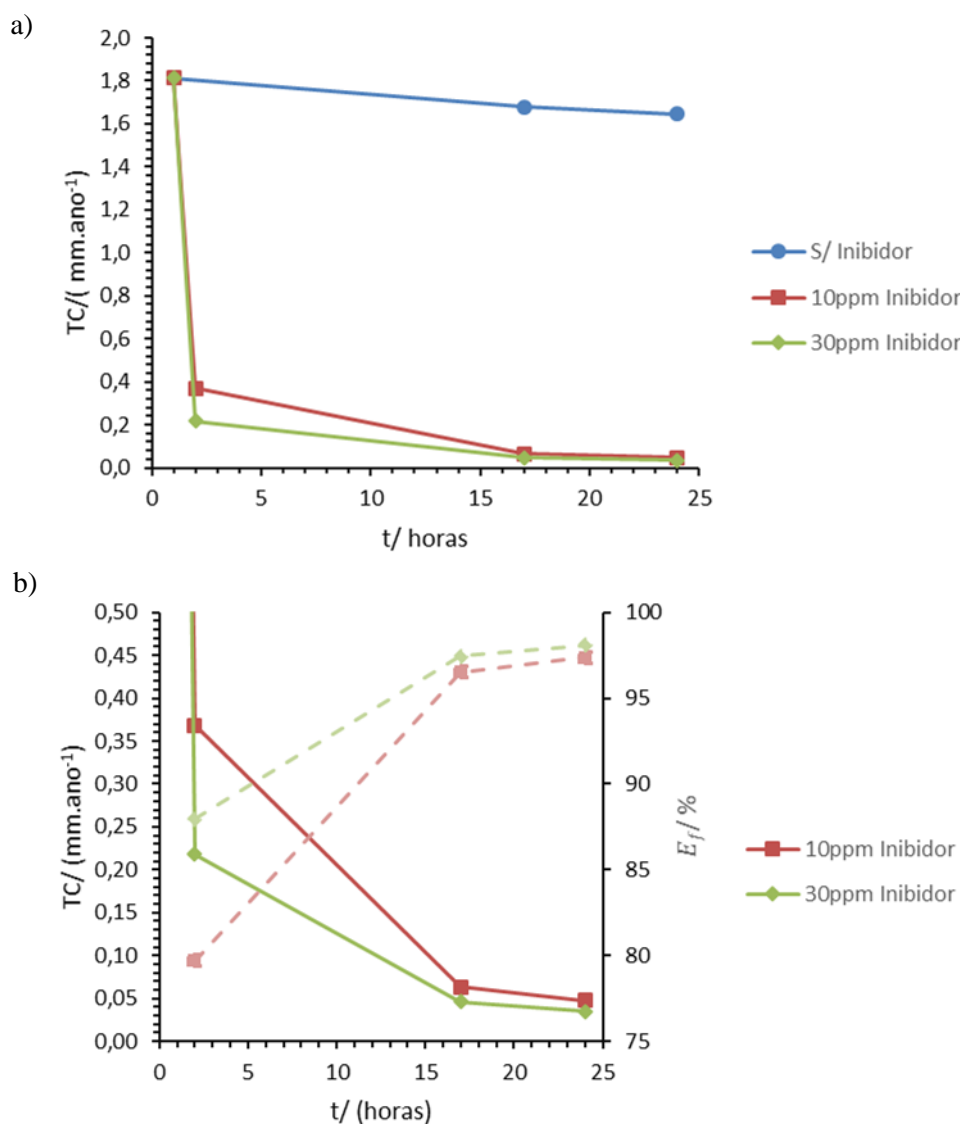


Gráfico 4.7) Efeito da adição de inibidor na taxa de corrosão (—) (a); ampliação de (a) para pequenas taxas de corrosão e eficiência do inibidor durante 24 h (- - - -) (b), 70°C , 1000 rpm, 150 ppm Fe^{2+} .

O Gráfico 4.8 mostra a variação do potencial de corrosão após 24 h com e sem inibidor. Novamente o potencial de corrosão moveu-se para valores mais positivos. Tal como descrito anteriormente, esta mudança deve-se provavelmente à capacidade de o inibidor bloquear os locais ativos do metal.⁶² A tabela 4.4 inclui os outros parâmetros obtidos pela técnica de LPR.

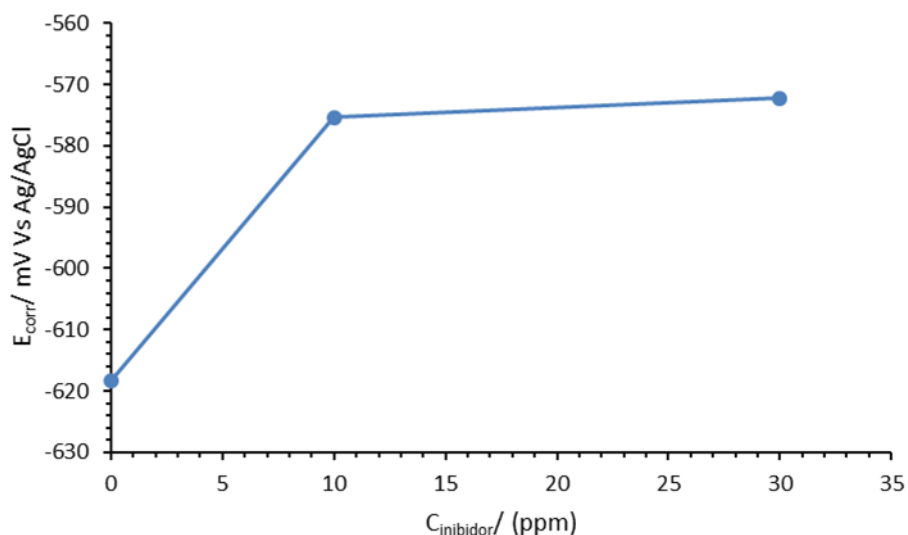


Gráfico 4. 8) Variação do E_{corr} com a concentração de inibidor após 24h, 70°C, 1000rpm, 150ppm Fe^{2+}

Tabela 4. 4) Valores de R_p e j_{corr} retirados pela Técnica de LPR após 24h de adicionado inibidor.

$C_{inibidor} /$ ppm	$R_p /$ $\Omega.cm^2$	$j_{corr} /$ $mA.cm^{-2}$
0	76	0.1590
10	2873	0.0040
30	3921	0.0030

Neste sistema, as curvas de polarização de Tafel do gráfico 4.9 demonstram que o inibidor atuou nos sítios anódicos e catódicos devido ao decréscimo da corrente nas curvas anódicas e catódicas com a adição de inibidor. Os parâmetros eletroquímicos retirados estão na tabela 4.5, onde se pode observar que a j_{corr} diminui com a concentração de inibidor.

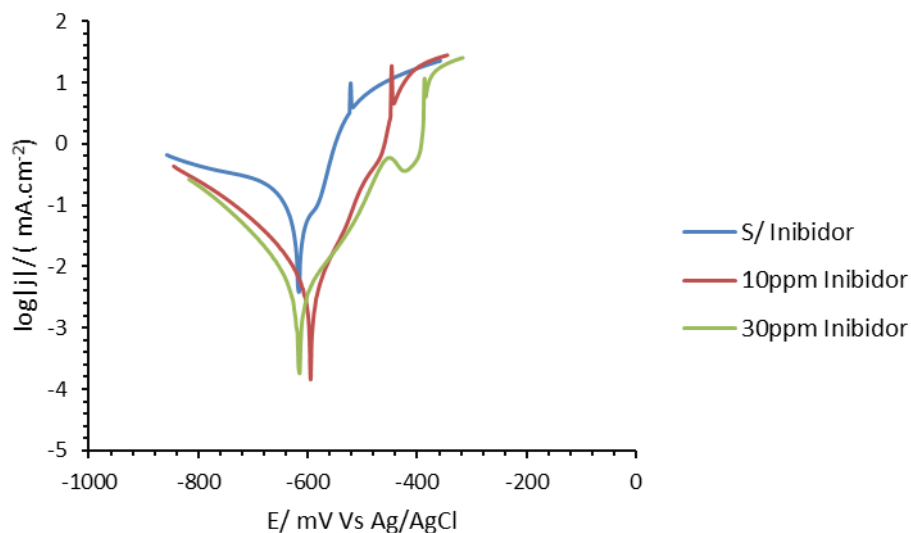


Gráfico 4. 9)Efeito do inibidor nas curvas de polarização de Tafel, 70⁰C, 1000rpm, 150ppm Fe²⁺

Tabela 4. 5) Parâmetros eletroquímicos retirados das curvas de Tafel, 70⁰C, 1000rpm, 150ppm Fe²⁺.

$C_{inibidor}/$ ppm	$E_{corr}/$ mV Vs. Ag/AgCl	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²	$\beta a/$ mV	$\beta c/$ mV
0	-617.6	0.1426	68.9	-374.3
10	-600.6	0.0088	67.7	-129.7
30	-621.0	0.0060	92.3	-139.8

Os diagramas de Nyquist (gráfico 4.10) obtidos pela técnica de EIS mostram que com a adição de inibidor há efetivamente um aumento do diâmetro do arco capacitivo, o que induz a uma adsorção do inibidor à superfície do metal. Na ausência de inibidor observa-se o *loop* indutivo característico da adsorção de um produto intermediário à superfície do metal.⁶³

Comparando os espectros obtidos para as concentrações de 10 e 30 ppm de inibidor e pela tabela 4.6 foi possível observar que o diâmetro do arco capacitivo apresenta valores próximos, no entanto os mecanismos de corrosão poderão ser diferentes.

Os valores da C_{dl} não coincidem com os reportados anteriormente, ou seja, para uma concentração de 30ppm de inibidor temos um maior valor de C_{dl} . É importante sublinhar que este circuito equivalente pode não ser o mais apropriado para modelar o sistema eletroquímico.

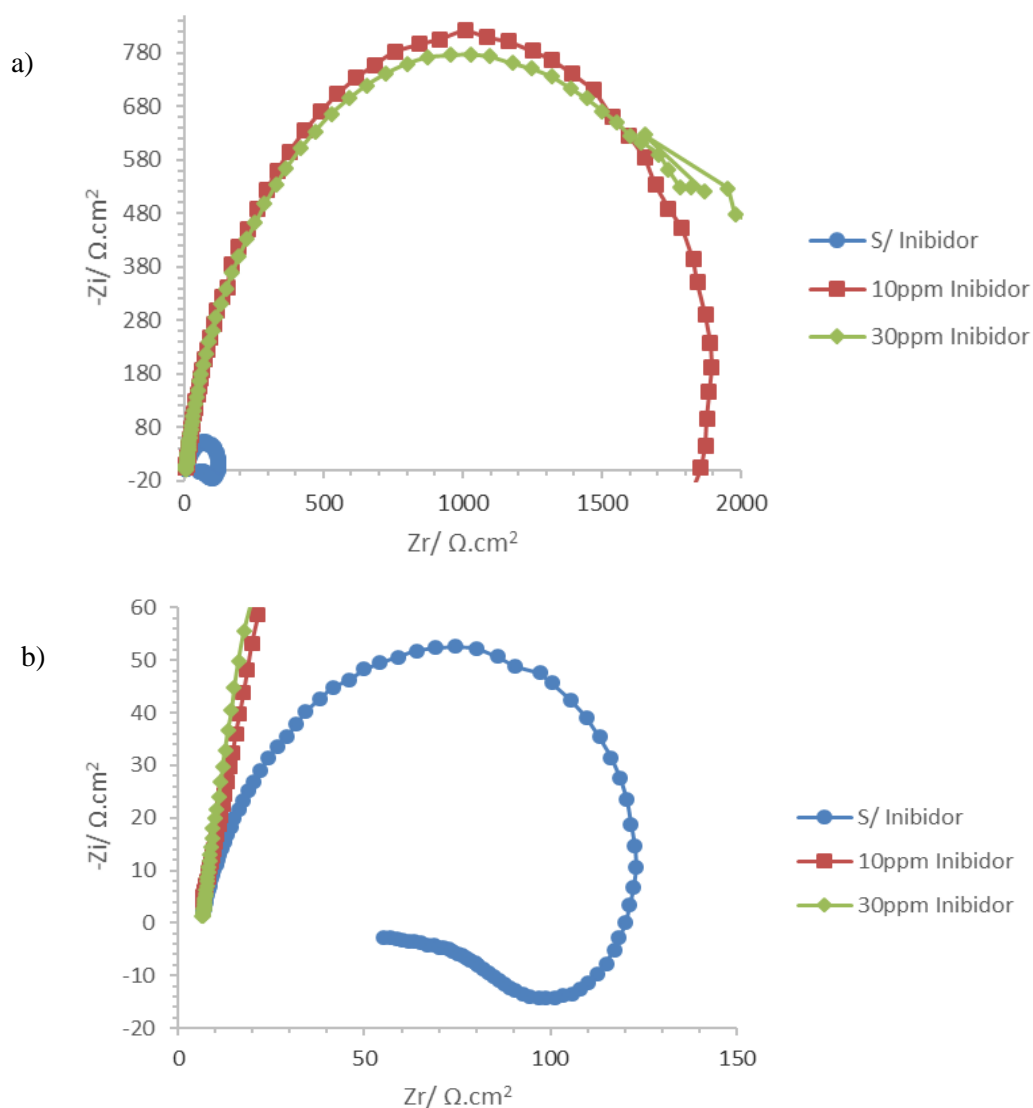


Gráfico 4.10) Resultados de impedância obtidos com a variação da concentração de inibidor (diagrama de Nyquist) (a); ampliação de (a) para baixas impedâncias (b); 70°C, 1000rpm, 150ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 6) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.10.

$C_{inibidor}/$ ppm	$R_s/$ ohm.cm ²	$R_{ct} /$ ohm.cm ²	$C_{dl}/$ μF.cm ⁻²
0	8.44	120	184
10	12.82	1930	130
30	2.71	2031	373

Foram calculadas as taxas de corrosão e comparou-se com as mesmas obtidas pela técnica de LPR, assim como a eficiência do inibidor em ambos os casos (gráfico 4.11).

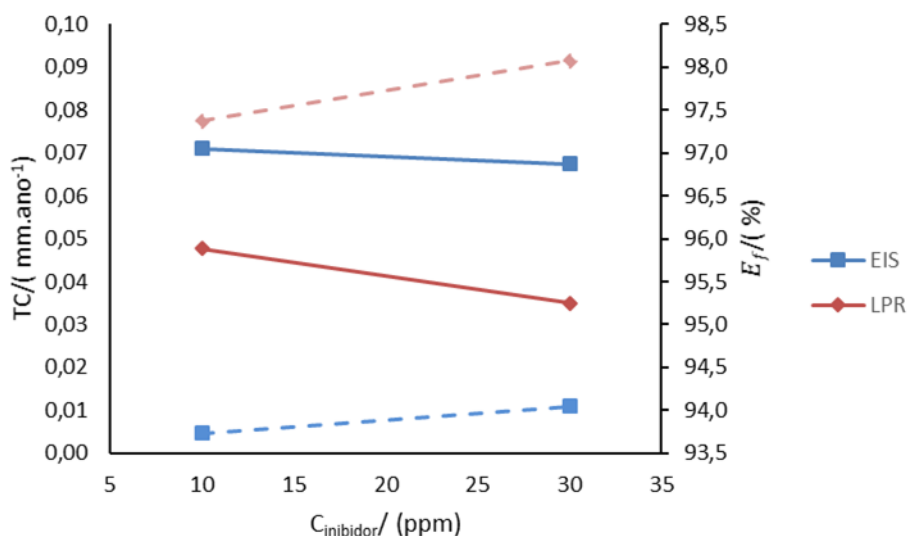


Gráfico 4. 11) Taxas de corrosão (____) obtidas para diferentes concentrações de inibidor após 24h pelas técnicas LPR e EIS e consequentes eficiências (- - - - -).

Como já foi observado anteriormente, a técnica EIS não mostra grande variação na TC com o aumento da concentração de inibidor, já a técnica LPR mostra um ligeiro decréscimo. As taxas de corrosão obtidas pela EIS são maiores que as obtidas por LPR, talvez porque não contabiliza a resistência da solução. Se as taxas de corrosão são maiores, a eficiência do inibidor será menor, mas continua a ultrapassar os 93%, o que comprova que nestas condições o inibidor continua a ser eficiente.

4.1.3. Comparação entre sistema Standard e 150 ppm Fe^{2+}

Como já foi referido no início deste capítulo, com o aumento da concentração de ferro no meio, pode aumentar a sobressaturação, tornando mais fácil nestas condições a precipitação do filme de carbonato de ferro no metal

Comparando as curvas de polarização de ambos os sistemas (Gráfico 4.12) é possível verificar que um aumento da concentração de ferro inibe principalmente a reação anódica, possivelmente, prevenindo a dissolução da ferrite presente no aço. A Tabela 4.7 compara os parâmetros eletroquímicos obtidos nestes dois sistemas.

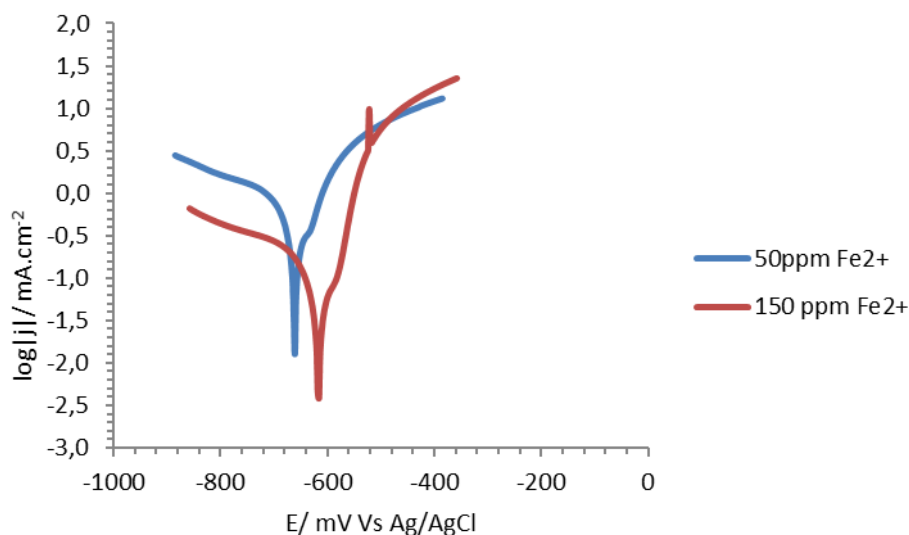


Gráfico 4. 12) Comparação das curvas de Tafel obtidas para diferentes concentrações de ferro em solução, 70°C, 1000rpm.

Tabela 4. 7) Parâmetros eletroquímicos retirados das curvas de Tafel para diferentes concentrações de Fe^{2+} em solução.

$C_{\text{Fe}^{2+}}/$ ppm	$E_{\text{corr}}/$ mV Vs. Ag/AgCl	$j_{\text{corr}}/$ mA.cm ⁻²	$\beta_a/$ mV	$\beta_c/$ mV
50	-666.7	0.6476	141.4	-351.1
150	-617.6	0.1426	68.9	-374.3

Comparando os diagramas de Nyquist obtidos para os sistemas com 50 e 150 ppm de Fe^{2+} (gráfico 4.13) durante 24 h observa-se que para maiores concentrações de ferro, maior é o diâmetro da curva capacitiva e maior é a R_{ct} (Tabela 4.8). O *loop* indutivo está presente em ambos os sistemas, possivelmente o aumento da concentração de ferro não teve influência no mecanismo de corrosão nestas 24 h.

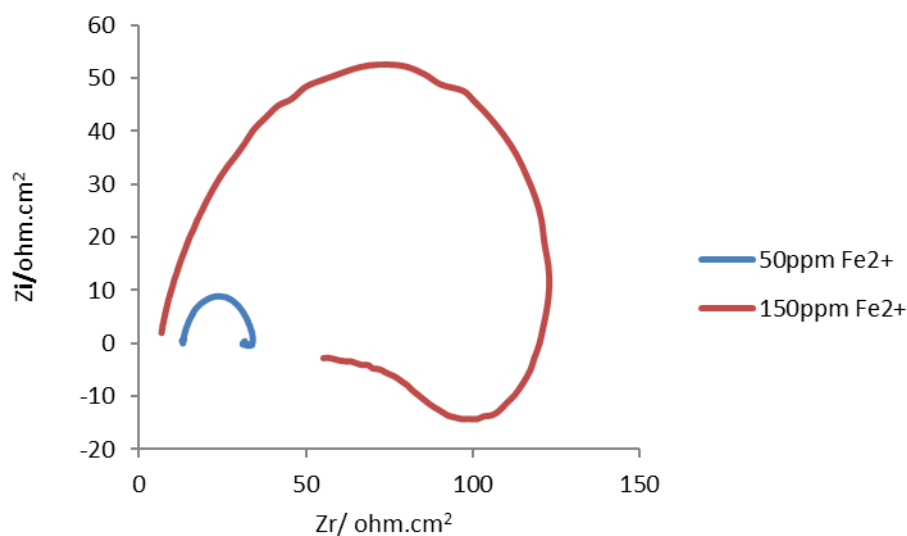


Gráfico 4. 13) Comparação dos resultados de impedância obtidas quando o metal se encontra em soluções com diferentes concentrações de ferro

Tabela 4. 8 Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.13.

$C_{Fe^{2+}}/$ ppm	$R_s/$ ohm.cm ²	$R_{ct}/$ ohm.cm ²	$C_{dl}/$ μF.cm ⁻²
50	13.34	20	1411
150	8.44	121	184

Pelos diagramas de Nyquist observa-se que para concentrações de 10 ppm de inibidor os mecanismos de corrosão poderão ser diferentes (gráfico 4.14). Os resultados mostram que havendo maior quantidade de ferro em solução, a adsorção do inibidor pode ter sido dificultada, originando o *loop* indutivo a baixas frequências.

Já foram reportados resultados em que a adsorção do inibidor domina a formação do filme em condições estacionárias.⁵⁹

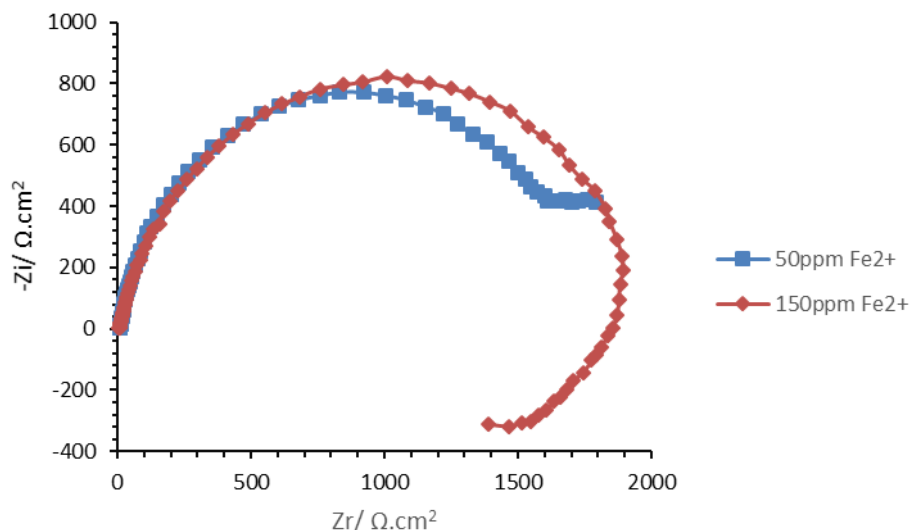
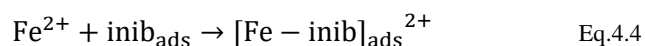


Gráfico 4. 14) Comparação dos resultados de impedância obtidas quando o metal se encontra em solução com diferentes concentrações de íão ferro e na presença de 10ppm de inibidor.

Tabela 4.9) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.15.

Sistema com 10 ppm de inibidor	$R_s /$ ohm.cm ²	$R_{ct}/$ ohm.cm ²	$C_{dl} /$ μF.cm ⁻²
50ppm Fe ²⁺	9.74	1754	140
150ppm Fe ²⁺	12.82	1930	130

Outro dos fenómenos que podem acontecer é a formação de um complexo à superfície do material:⁶⁶



Tal como o filme de carbonato de ferro, este complexo pode ser protetor ou não dependendo da sua solubilidade. Por norma só para concentrações mais elevadas de inibidor é que este tipo de complexos pode realmente ser protetor.⁶⁶

Nos sistemas que contêm 30 ppm de inibidor (gráfico 4.15) o mecanismo de corrosão aparenta ser o mesmo. O aumento da concentração de ferro conduz a menores R_{ct} para concentrações maiores de inibidor, ao contrário do observado anteriormente para os sistemas com 10 ppm de inibidor em que a R_{ct} era proporcional a concentração de ferro. Existem estudos em que o aumento da concentração de inibidor conduz a menores R_{ct} , porque as moléculas de inibidor podem repelir-se e deixar expostos os locais ativos do metal.⁴⁸ Para maiores concentrações de inibidor e ferro em solução poderá ocorrer o mesmo fenómeno.

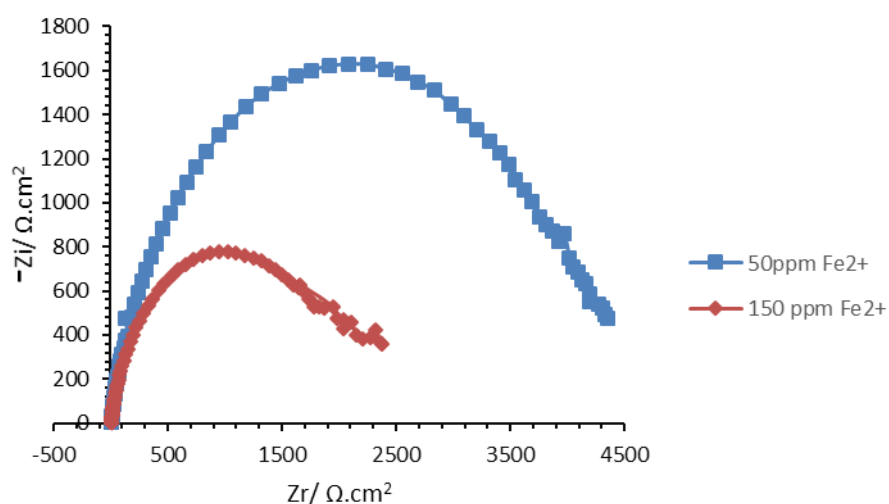


Gráfico 4. 15) Comparação dos resultados de impedância obtidas quando o metal se encontra em solução com diferentes concentrações de íão ferro e na presença de 30ppm de inibidor.

Tabela 4. 9) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espetro de impedância do gráfico 4.15.

Sistema com 30 ppm inibidor	$R_s/\text{ohm.cm}^2$	$R_{ct}/\text{ohm.cm}^2$	$C_{dl}/\mu\text{F.cm}^{-2}$
50ppm Fe^{2+}	-	4434	128
150ppm Fe^{2+}	2.71	2031	373

Por fim vamos comparar a eficiência dos inibidores nos dois sistemas pelas técnicas LPR e EIS (gráfico 4.16). Ambas as técnicas comprovam que com o aumento da concentração de ferro há um decréscimo da eficiência do inibidor.

Aumentando a concentração de inibidor no meio há um ligeiro aumento da sua eficiência.

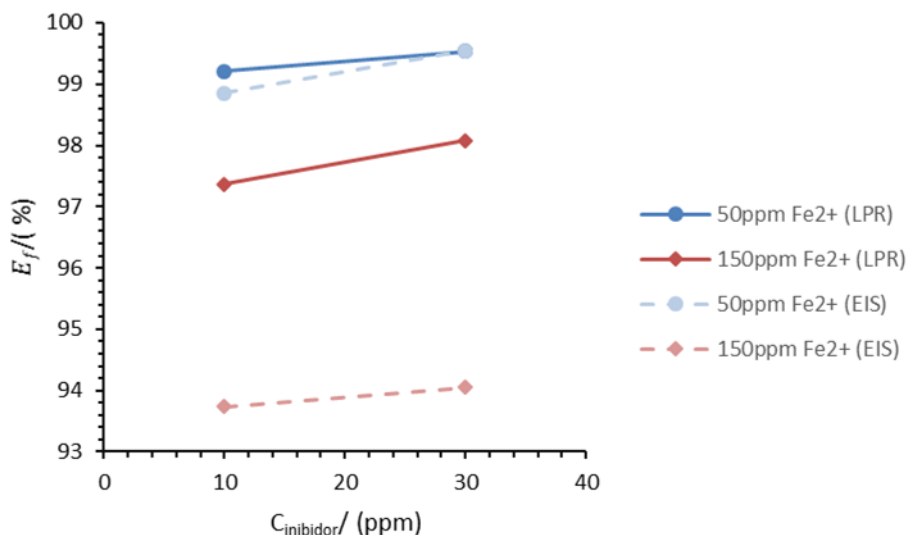


Gráfico 4. 16 Comparação da eficiência do inibidor calculada pelas técnicas de LPR e EIS.

4.2. Efeito do fluxo na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor

Procedeu-se à realização de um estudo de carácter mecânico dos fluxos escolhidos. A velocidade superficial do cilindro foi calculada em função da frequência (rpm) escolhida pela equação 1.25 e retirando os respetivos números de Reynolds através da equação 1.24. O valor da viscosidade absoluta utilizado foi o da água a 70°C (404 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)⁶⁷ e para o valor da densidade utilizou-se 1000 kg/ m³.

Como se observa na Tabela 4.11 a velocidade superficial do cilindro foi de 0.24 e 0.59 m/s para os sistemas com 400 e 1000rpm, respetivamente. Para ambos os sistemas os números de Reynolds superaram o valor de 2400, são considerados totalmente turbulentos.^{30 33}

Também foi calculada a tensão de cisalhamento e o coeficiente de transporte de massa (tabela 4.11) para ambos os sistemas pelas equações 1.32 e 1.26, respetivamente. Para tal calculou-se o número de Schmidt pela equação 1.28 Os valores de viscosidade absoluta e densidade são os mesmos do cálculo anterior, já o D_{H^+} (coeficiente de difusão de hidrogénio) foi o proposto por Hara⁶⁸, igual a $9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pode observar-se que com o aumento de 400 rpm para 1000 rpm a tensão de cisalhamento que o fluido exerce na superfície do cilindro aumenta quase cinco vezes. Já o coeficiente de transporte de massa aumenta sensivelmente para o dobro.

Como o sistema RCE visa simular condições de fluxo em tubagens, relacionou-se a velocidade superficial do cilindro num sistema RCE com a velocidade do fluido dentro das tubagens (Eq. 1.33). Admitindo que o tubo tem um diâmetro exterior de 5 cm, para o sistema de

400 rpm temos uma velocidade do fluido de 0.14 m.s^{-1} e para o de 1000 rpm de 0.44 m.s^{-1} (tabela 4.11).

Tabela 4. 10) Valores dos parâmetros hidrodinâmicos para os ambos os sistemas, 70°C , 50 ppm Fe^{2+} .

$f/$ rpm	$v_{cil}/$ m.s^{-1}	Re	$\tau_{cil}/$ $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$	$K_m/$ m.s^{-1}	$v_t/$ m.s^{-1}
0	-	-	-	-	-
400	0.24	6619	0.32	1.18×10^{-4}	0.14
1000	0.59	16459	1.50	2.24×10^{-4}	0.44

O Gráfico 4.17 mostra a variação da taxa de corrosão obtida por LPR do aço com o número de rotações durante 24 h.

Considerando como o *Standard* o sistema de 1000 rpm, cujos resultados já foram explicados anteriormente, o decréscimo da taxa de corrosão nas primeiras 17 h pode estar relacionado com a formação do filme de FeCO_3 e o posterior aumento pode indicar um acoplamento galvânico entre a cementite e a ferrite, ou a erosão do filme devido ao fluxo turbulento.

Comparando os sistemas entre si observa-se que com o aumento da turbulência do fluido aumenta a taxa de corrosão. Como visto anteriormente, com o aumento da turbulência ocorre o aumento da velocidade à superfície do eletrodo e da transferência de massa. Sendo assim, pode tornar-se difícil atingir a concentração necessária de iões Fe^{2+} e CO_3^{2-} à superfície do metal para o filme precipitar. As taxas de corrosão do sistema com 400rpm variaram ao longo 24h entre 2.10 e 1.57 mm.ano^{-1} .

As espécies reativas, com o aumento da turbulência chegam com maior facilidade à superfície do eletrodo podendo aumentar a corrosão.²

No estado estacionário é mais provável o filme de FeCO_3 precipitar à superfície do metal, por isso é que as taxas de corrosão são mais baixas ($1,00$ a $0,66 \text{ mm.ano}^{-1}$), registrando-se um decréscimo até às 17h. Seguidamente há um ligeiro aumento que poderá ser explicado pela porosidade do filme ou pela interação cementite/ferrite.

Vários estudos mostram que a velocidade do fluido tem influência na taxa de corrosão, quanto maior a turbulência, maiores são as taxas de corrosão.⁶⁹

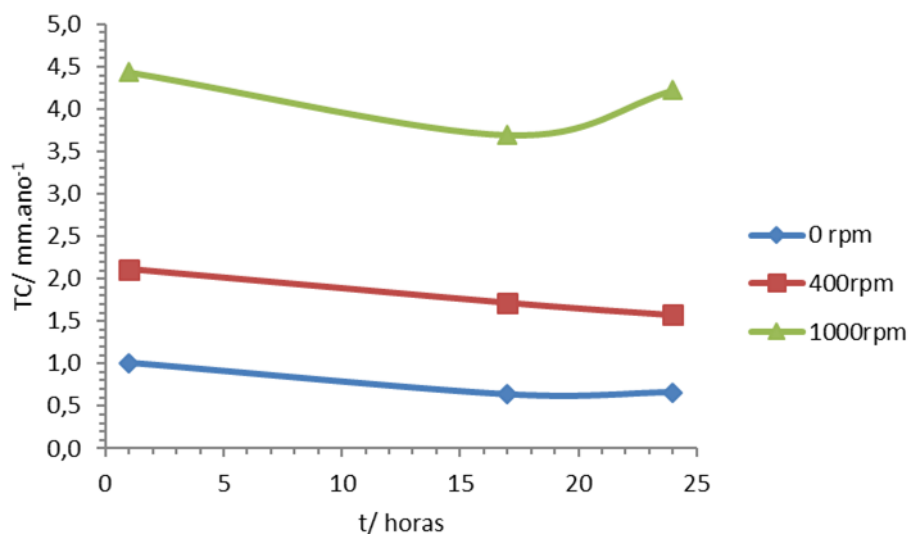
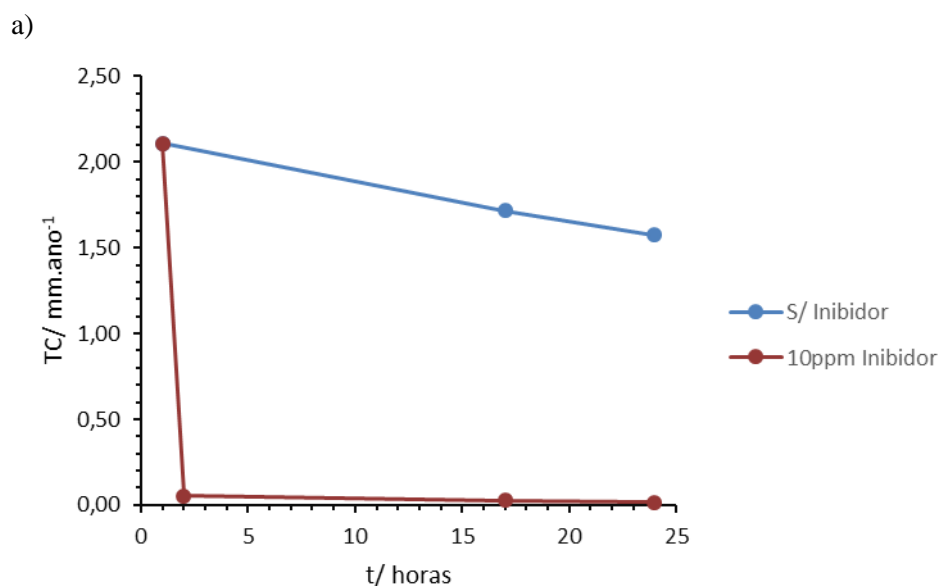


Gráfico 4. 17) Efeito da turbulência do fluido na taxa de corrosão, 70°C, 50ppm Fe²⁺.

4.2.1. Sistema com 400 rpm

Realizou-se um estudo mais pormenorizado acerca do sistema com 400 rpm, e comparou-se com o sistema Standard utilizando as técnicas anteriores.

Adicionou-se 10 ppm de inibidor ao sistema com 400 rpm. Após 24h, as taxas de corrosão obtidas por LPR já se encontravam com o valor de 0.017 mm.ano⁻¹ e com uma eficiência de inibidor superior a 99% (Gráficos 4.18a e 4.18b). Mais uma vez o E_{corr} tornou-se mais positivo com a adição de inibidor, fenómeno já estudado anteriormente que ocorre devido à adsorção de moléculas de inibidor à superfície do metal. A Tabela 4.12 indica os outros parâmetros calculados, observando-se que a j_{corr} diminui com a adição de inibidor.



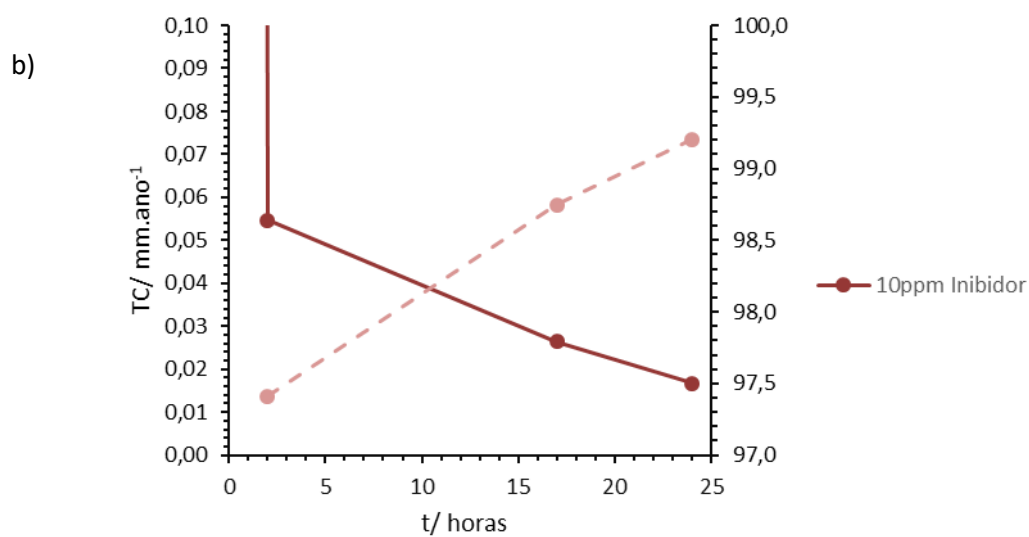


Gráfico 4. 18) Efeito da adição de inibidor na taxa de corrosão (____) (a); ampliação de (a) para pequenas taxas de corrosão e eficiência do inibidor durante 24 h (- - - -) (b), 70°C, 400 rpm, 50 ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 11) Valores de R_p , E_{corr} e j_{corr} retirados pela Técnica de LPR após 24h de adicionado o inibidor.

$C_{inibidor}/$ ppm	$R_p/$ $\Omega.cm^2$	$E_{corr}/$ mV Vs. Ag/AgCl	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²
0	87	-629.8	0.1377
10	8172	-579.4	0.0015

De acordo com as curvas de Tafel (gráfico 4.19), pode afirmar-se novamente que o inibidor bloqueou os locais anódicos e catódicos, já que os ramos tenderam para correntes mais baixas com a adição de inibidor. A tabela 4.13 mostra os outros parâmetros eletroquímicos obtidos por esta técnica.

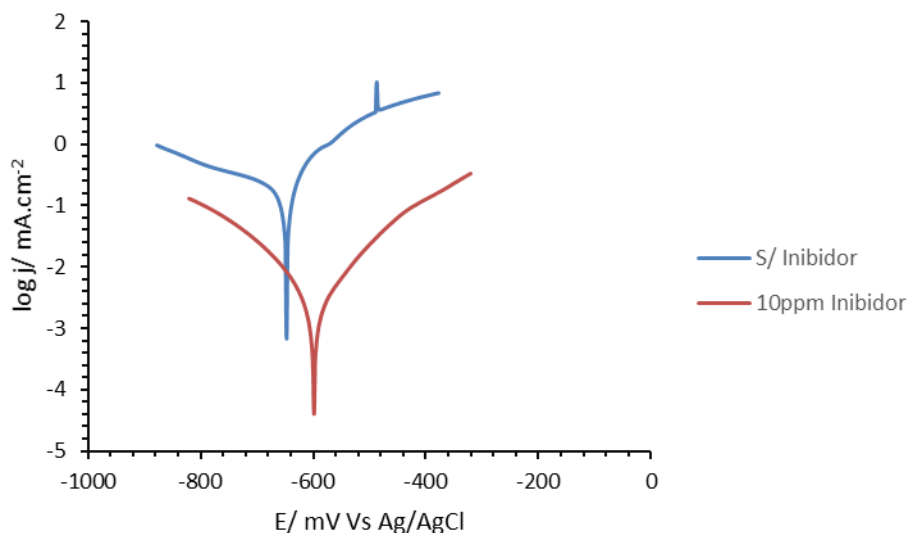


Gráfico 4. 19) Efeito da adição do inibidor nas curvas de Tafel, 70⁰C, 400 rpm, 50 ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 12) Parâmetros eletroquímicos retirados cas curvas de Tafel do gráfico 4.19

$C_{inibidor}/$ ppm	$E_{corr}/$ mV vs. Ag/AgCl	$\beta_a/$ mV	$\beta_c/$ mV	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²
0	-646.7	55.9	-251.6	0.1191
10	-604.9	128.3	-130.9	0.0045

Os resultados da EIS estão compilados no gráfico 4.20 e tabela 4.14. Com a adição de inibidor observa-se um aumento do diâmetro do arco capacitivo e da R_{ct} .

Para rotações menores (400 rpm) observa-se um *loop* indutivo a frequências baixas e na ausência de inibidor, o que poderá indicar que o mecanismo de corrosão depende da adsorção de um produto intermediário. Com a adição de inibidor e após 24h já não se observa o loop indutivo, o que poderá significar que o inibidor já se encontra suficientemente adsorvido.⁴⁸

A C_{dl} está de acordo com o esperado, diminui com a adição de inibidor visto que o metal ficou com menos área ativa disponível devido à adsorção.

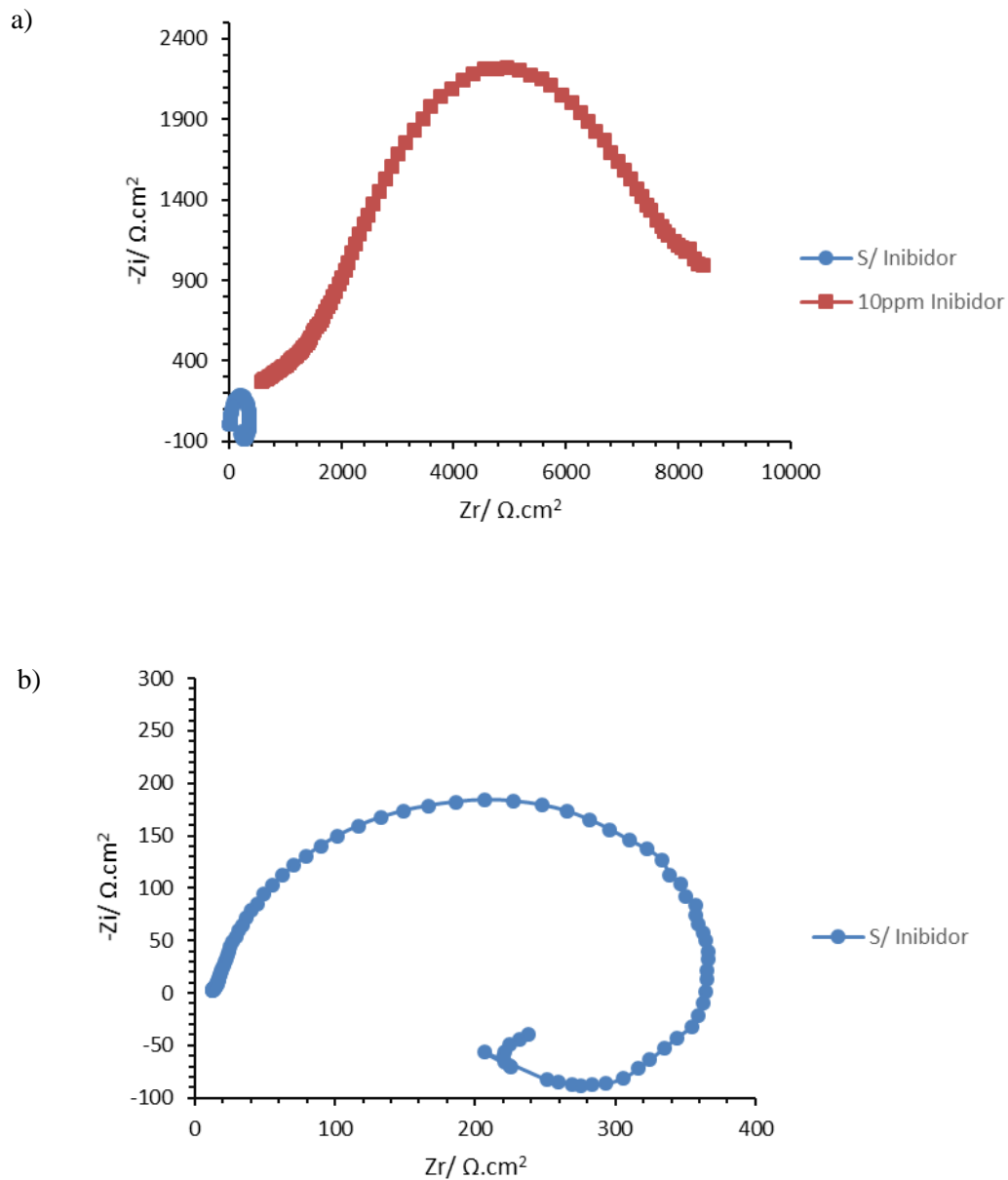


Gráfico 4. 20) Resultados de impedância obtidos com a variação da concentração de inibidor (diagrama de Nyquist) (a); ampliação de (a) para baixas impedâncias (b); 70°C, 400rpm, 50ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 13) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.20.

$C_{inibidor}/$ ppm	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}/$ $\mu F.cm^{-2}$
0	18.27	354	251
10	77.27	8356	60

4.2.2. Comparação entre sistema com 1000rpm (Standard) e 400rpm

As curvas de Tafel (gráfico 4.21) destes dois sistemas ilustram que a turbulência do fluido tem influência na cinética anódica e catódica, porque para baixas rotações ambos os ramos tendem para correntes mais baixas. A tabela 4.15 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos pelo método de Tafel.

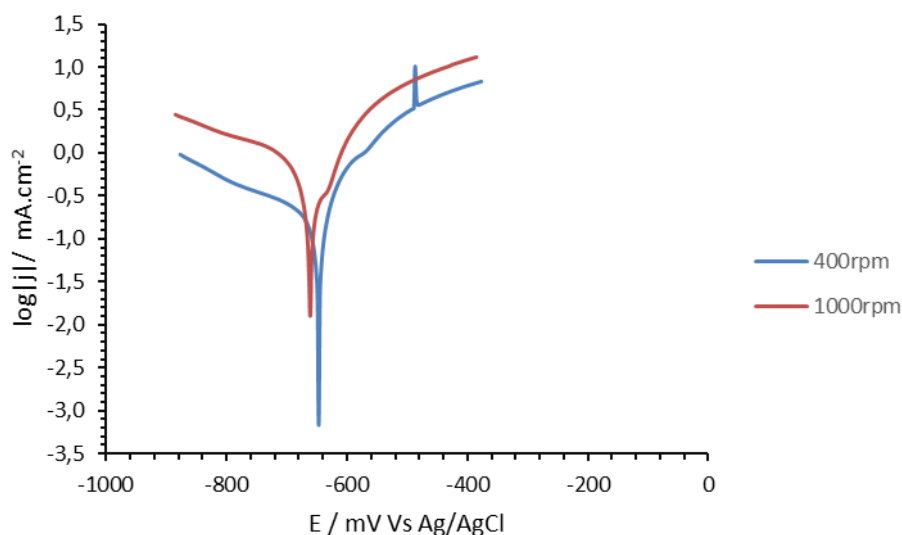


Gráfico 4.21) Comparação das curvas de Tafel obtidas para diferentes rotações do metal, 70°C, 50ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 14) Parâmetros Eletroquímicos retirados das curvas de Tafel do gráfico 4.21.

$f/$ rpm	E_{corr} mV Vs. Ag/AgCl	$\beta a/$ mV	$\beta c/$ mV	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²
400	-646.7	55.9	-251.6	0.1191
1000	-666.7	141.4	-351.1	0.6474

Martinez e colaboradores⁶⁰ reportaram que a cinética catódica pode ter uma componente relacionada com processos de difusão. Com o aumento das rotações observaram um aumento da corrente limite, foi proposto que a corrente limite possa ter uma componente de difusão e outra dependente da hidratação do CO₂⁶⁰:

$$i_{lim} = i_{lim,dif} + i_{lim,H_2CO_3} \quad \text{Eq.4.4}$$

¹ O termo difusão inclui a difusão iônica e a transferência de massa de íons.

Martinez⁶⁰ reportou também, que com uma temperatura de 20°C a cinética anódica é independente do tipo de fluxo, e com o aumento de temperatura (60°C) torna-se dependente.

Os diagramas de Nyquist (gráfico 4.22) confirmam que a menores rotações a TC é menor, visto que o diâmetro do arco capacitivo aumentou assim como a R_{ct} . O *loop* indutivo a baixas frequências, tal como referido anteriormente, indica que o mecanismo o mecanismo de corrosão poderá ser idêntico, independentemente do fluxo.

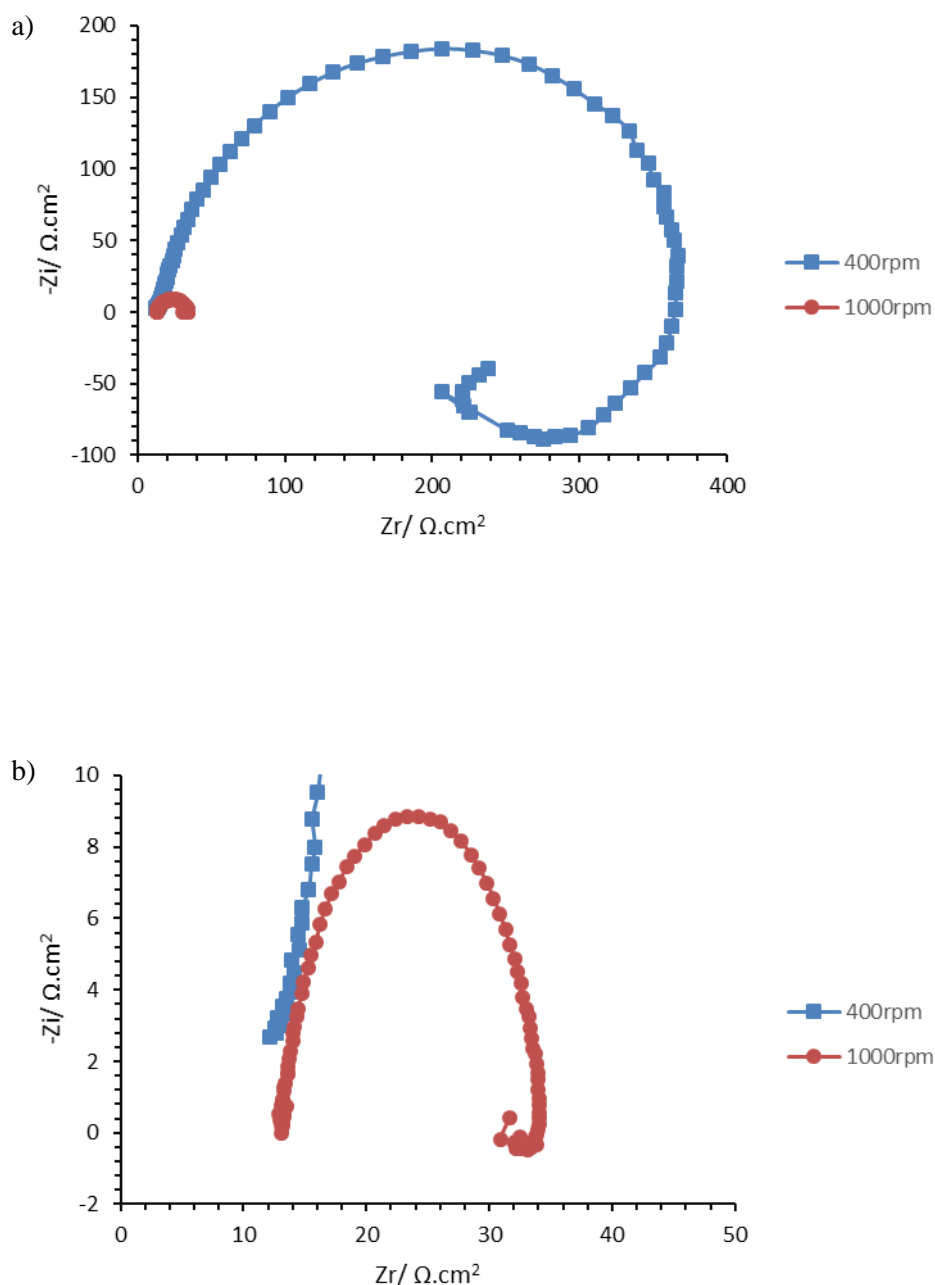


Gráfico 4. 22) Resultados de impedância obtidos para diferentes números de rotações (diagrama de Nyquist) (a); ampliação de (a) para baixas impedâncias (b).

Tabela 4. 15) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.22.

$f/$ rpm	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}/$ $\mu F.cm^{-2}$
400	18.27	354	251.3
1000	9.74	20	140.3

Comparando os resultados obtidos por EIS e LPR (Gráficos 4.23 e 4.24) nos sistemas onde foram adicionados 10 ppm de inibidor, observa-se que a baixas rotações atingem-se taxas de corrosão mais baixas.

Martinez e colaboradores⁶⁰ publicaram resultados que não estão de acordo com estes obtidos, verificando que com o aumento das rotações, torna-se o transporte de massa mais eficaz, então o inibidor deveria atingir com maior facilidade a superfície do metal.

A tabela 4.17 ilustra os parâmetros obtidos pela análise do gráfico 4.23.

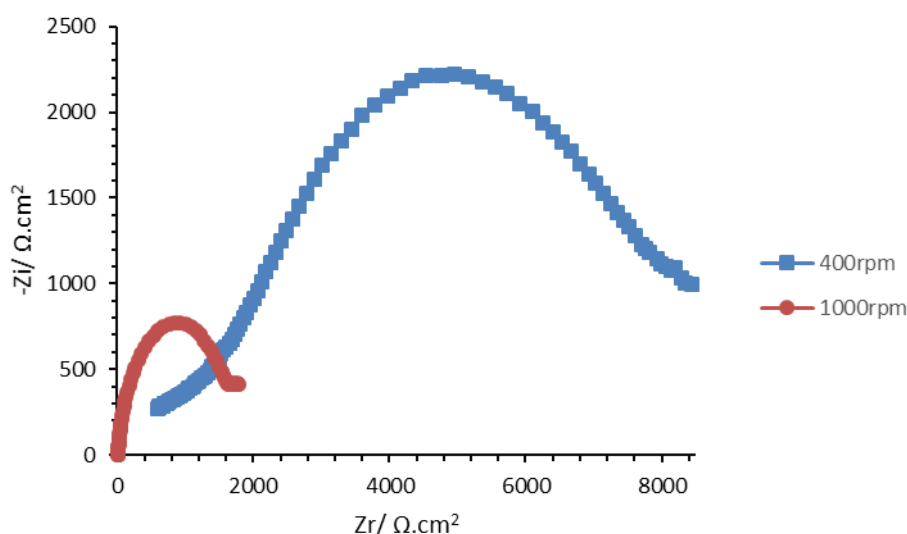


Gráfico 4. 23) Comparação dos resultados de impedância obtidas quando o metal se encontra com diferentes rotações por minuto e com 10 ppm inibidor em solução.

Tabela 4. 16) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.19.

Sistema com 10 ppm de inibidor	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}/$ $\mu F.cm^{-2}$
400 rpm	77.27	8356	60.2
1000 rpm	9.74	1754	143.2

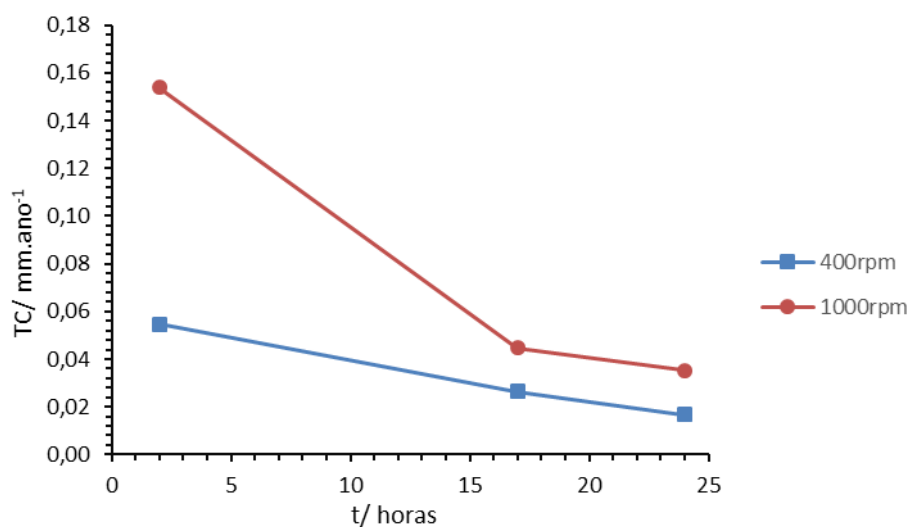


Gráfico 4. 24) Comparação das taxas de corrosão do metal por LPR quando este se encontra com diferentes rotações e com 10 ppm de inibidor em solução.

No Gráfico 4.25 compara-se a taxa de corrosão obtida pelos métodos LPR e EIS 24h após a adição do inibidor. Ambas as técnicas mostram que com o aumento das rotações aumenta a taxa de corrosão, e a eficiência do inibidor é superior a 99%.

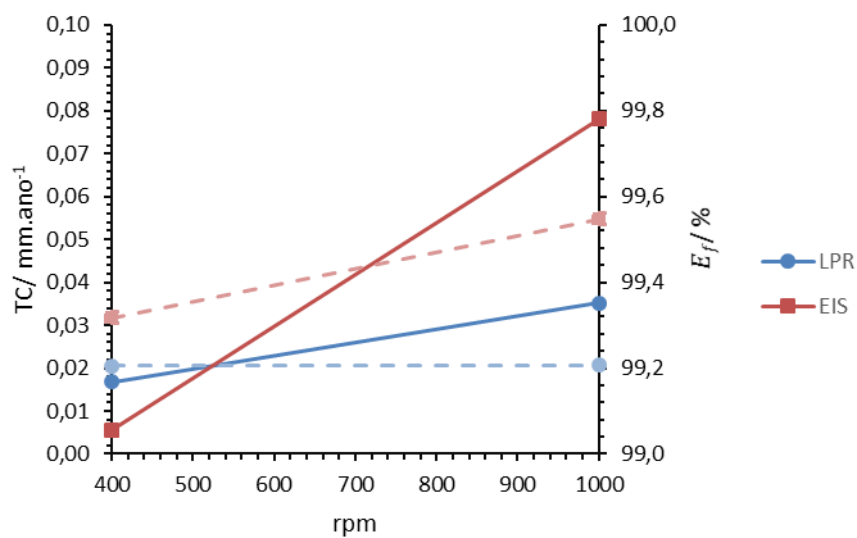


Gráfico 4.25) Taxas de corrosão obtidas pelas técnicas LPR e EIS quando o metal se encontra sob diferentes rotações e com 10ppm inibidor em solução (____); eficiência do inibidor (- - - -).

4.3. Efeito da Temperatura na taxa de corrosão e na eficiência do inibidor

Pelo Gráfico 4.26 observa-se que com o aumento da temperatura (até aos 70°C) a taxa de corrosão vai aumentando, quando atinge os 80°C volta a diminuir. Na presença de fluidos turbulentos, a temperatura também pode influenciar o transporte de massa, quanto mais elevada é a temperatura maior o transporte de massa, o que poderá conduzir mais espécies reativas à superfície do eléctrodo aumentando a sua corrosão.² Para explicar o decréscimo da taxa de corrosão aos 80°C é importante salientar que a solubilidade do filme de carbonato de ferro é dependente da temperatura, e essa tende a diminuir para temperaturas acima dos 70 °C,² o que possibilita a formação do filme e a proteção à corrosão. Este aspeto da temperatura é algo que muitos autores concordam, quanto mais elevada a temperatura, mais aderente e duro é o filme de FeCO_3 , aumentando a sua capacidade protetora.²

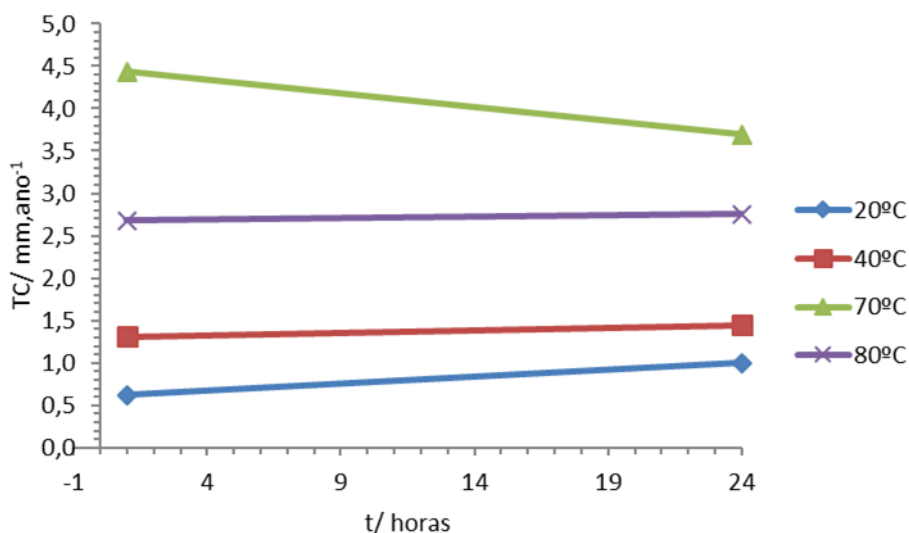


Gráfico 4.26) Efeito da temperatura da solução na taxa de corrosão, 50ppm Fe^{2+} , 1000 rpm.

4.3.1. Sistema a 80 °C

Procedeu-se ao estudo do sistema com a temperatura de 80°C quando adicionados 10 ppm inibidor (gráfico 4.27). Após 24h da adição do inibidor a taxa de corrosão já se encontrava abaixo dos 0.1 mm.ano^{-1} . As curvas de Tafel (Gráfico 4.28) indicam que o inibidor atuou bloqueando reações anódicas e catódicas, assim como o deslocamento do E_{corr} .

Os outros parâmetros obtidos pelas técnicas de LPR e Tafel encontram-se registados nas tabelas 4.18 e 4.19.

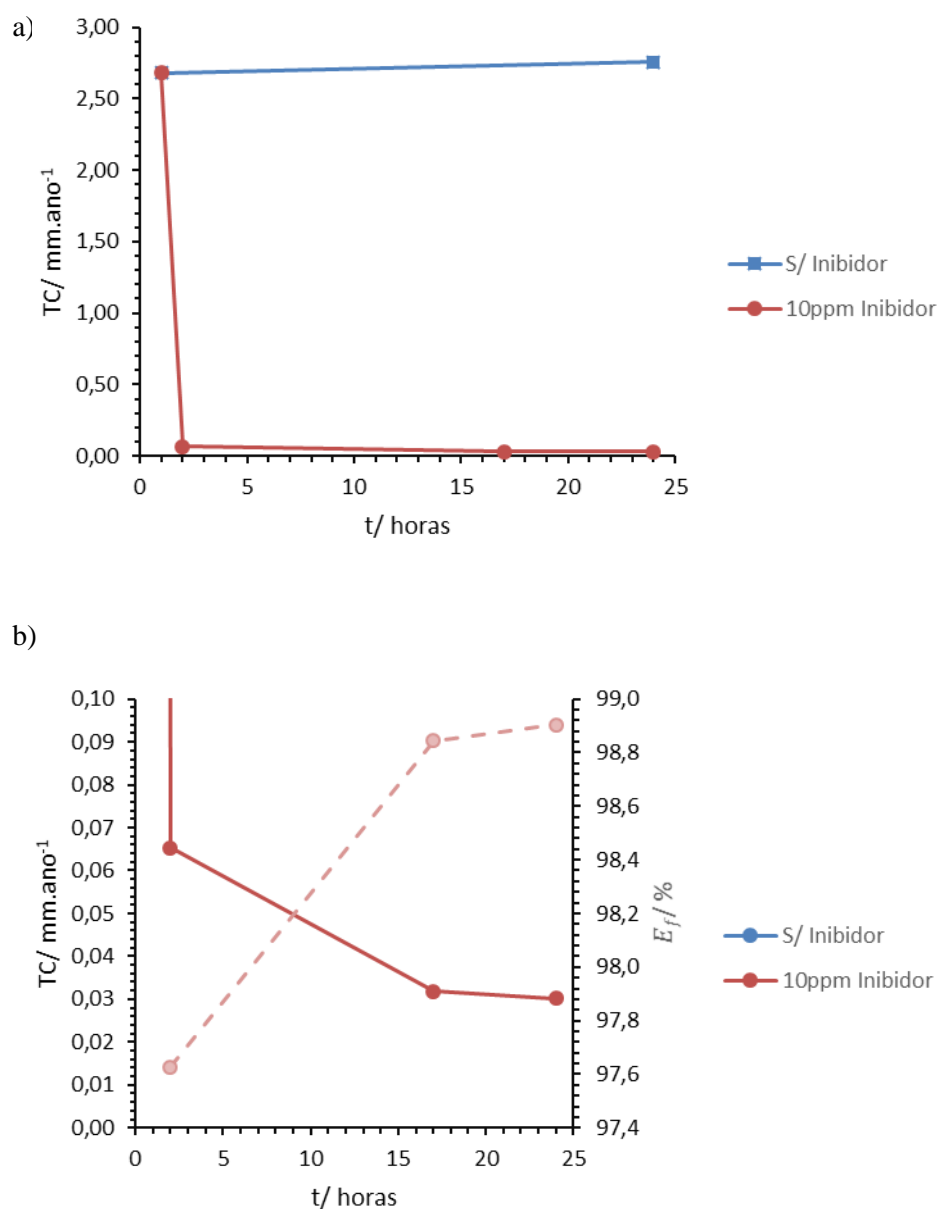


Gráfico 4. 27) Efeito da adição de inibidor na taxa de corrosão (____) (a); ampliação de (a) para pequenas taxas de corrosão e eficiência do inibidor durante 24 h (- - - -) (b), 80°C , 400 rpm, 50 ppm Fe^{2+} .

Tabela 4. 17) Valores de R_p , E_{corr} e j_{corr} retirados pela Técnica de LPR após 24h de adicionado o inibidor.

$C_{\text{inibidor}}/$ ppm	$R_p/$ $\Omega.\text{cm}^2$	$E_{corr}/$ mV vs. Ag/AgCl	$j_{corr}/$ mA.cm^{-2}
0	50	-628.7	0.2414
10	4539	-571.1	0.0026

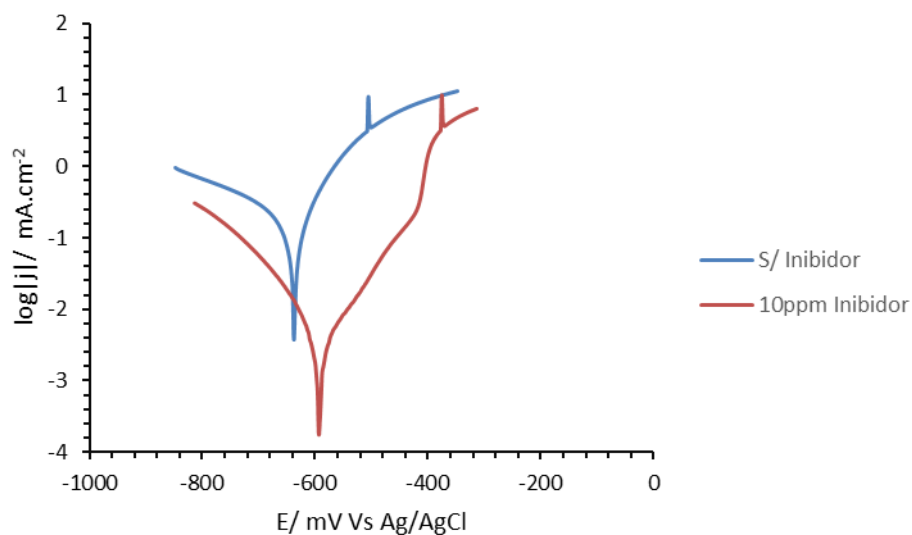
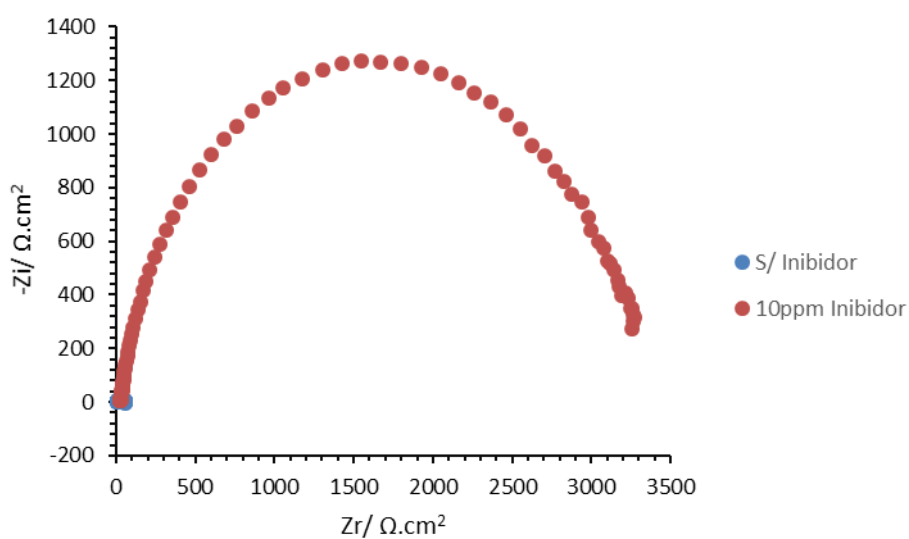


Gráfico 4. 28) Efeito da adição do inibidor nas curvas de Tafel, 80°C, 1000ppm, 50ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 18) Parâmetros retirados das curvas de Tafel do gráfico 4.28.

$C_{inibidor}/$ ppm	$E_{corr}/$ mV vs. Ag/AgCl	$\beta_a/$ mV	$\beta_c/$ mV	$j_{corr}/$ mA.cm ⁻²
0	-634.4	104.9	-330.9	0.2160
10	-593.1	117.8	-118.9	0.0072

Os resultados obtidos por EIS (gráfico 4.29 e tabela 4.20) confirmam a adsorção do inibidor, a R_{ct} aumentou com a adição de inibidor e a C_{dl} diminuiu.



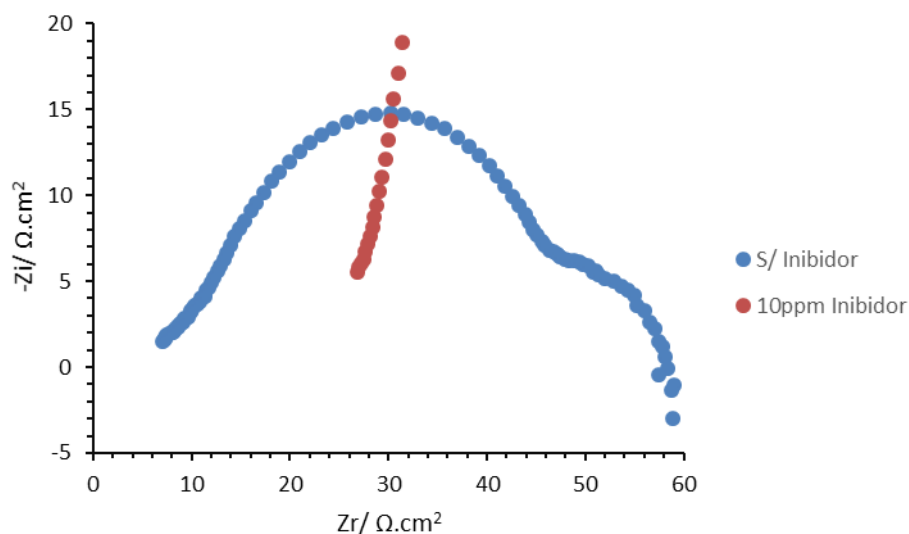


Gráfico 4. 29) Resultados de impedância obtidos com a variação da concentração de inibidor (diagrama de Nyquist) (a); ampliação de (a) para baixas impedâncias (b); 80°C, 1000rpm, 50ppm Fe²⁺.

Tabela 4. 19) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.28.

$C_{inibidor}/$ ppm	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}/$ $\mu F.cm^{-2}$
0	6.924	50	1439
10	17.18	3338	119

4.3.2. Comparação entre o sistema a 70°C (*standard*) e o de 80°C

Comparou-se o sistema *standard* (70°C) com o sistema a 80°C. As curvas de Tafel (gráfico 4.30) indicam uma inibição das reações anódicas e catódicas com o aumento da temperatura, logo, o filme formado pode ter prevenido espécies reativas de atingir a superfície do eletrodo, assim como limitar o efeito do acoplamento cementite/ferrite.

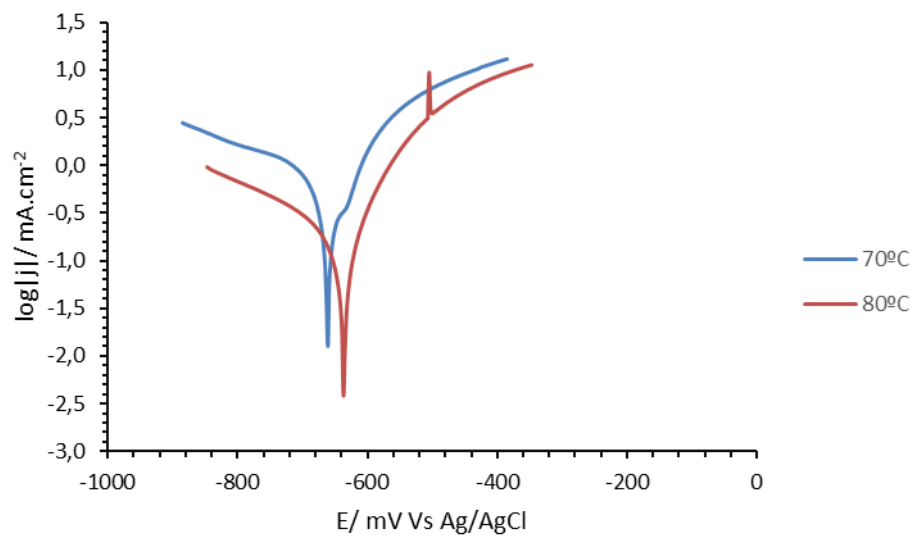


Gráfico 4. 30) Comparação das curvas de Tafel obtidas para diferentes temperaturas, 1000rpm, 50ppm Fe^{2+} .

Tabela 4. 20) Parâmetros Eletroquímicos retirados das curvas de Tafel do gráfico 4.30.

$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$E_{corr}/$ mV vs. Ag/AgCl	$\beta_a/$ mV	$\beta_c/$ mV	$j_{corr}/$ mA.cm^{-2}
70	-666.7	141.4	-351.1	0.6474
80	-634.4	104.9	-330.9	0.2160

Pelos espectros de impedância eletroquímica é notório que com o aumento da temperatura há um aumento da R_{ct} , verificando-se taxas de corrosão mais baixas (gráfico 4.31 e tabela 4.22).

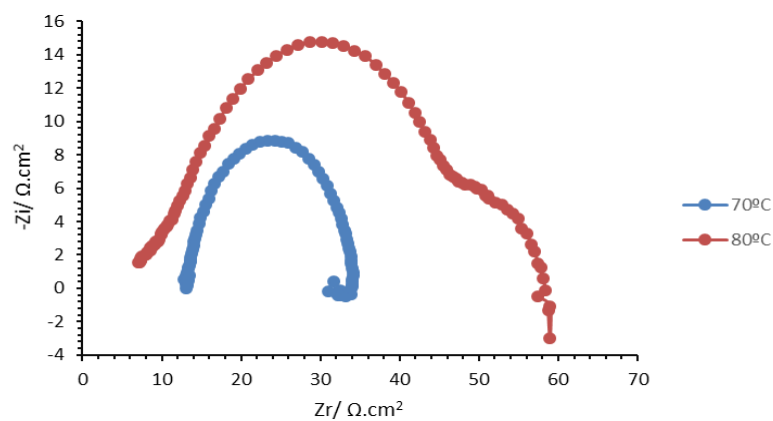


Gráfico 4. 31) Comparação dos resultados de impedância obtidas para diferentes temperaturas.

Tabela 4. 21) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.31.

$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$R_s/$ $\Omega.\text{cm}^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.\text{cm}^2$	$C_{dl}/$ $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$
70	13.34	20	1411
80	6.92	50	1439

Comparando agora os espectros obtidos por impedância dos sistemas com 10 ppm de inibidor (gráfico 4.32), observa-se que o diâmetro do arco capacitivo aumentou com a temperatura, indicando que há uma maior resistência a transferência de carga.

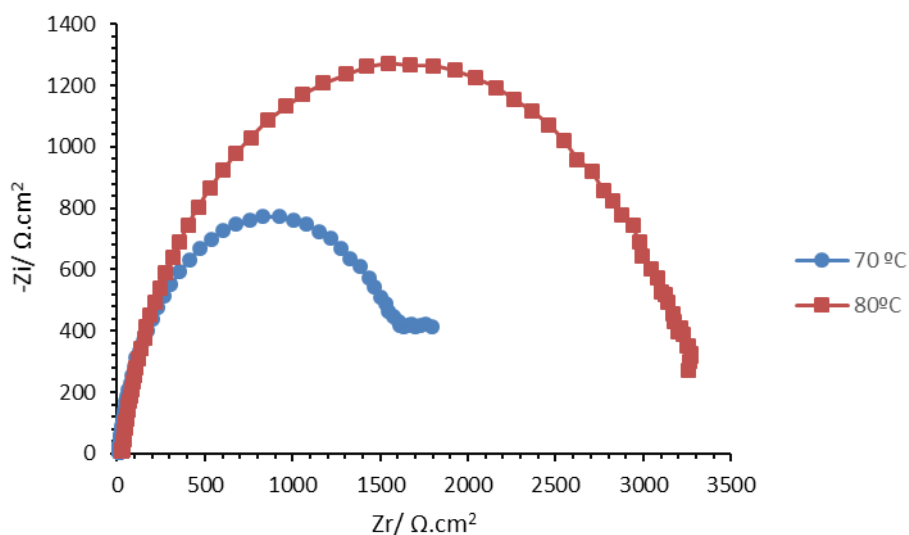


Gráfico 4. 32) Comparação dos resultados de impedância obtidas para diferentes temperaturas e com 10 ppm inibidor em solução.

Tabela 4. 22) Valores dos constituintes do circuito equivalente representativos do espectro de impedância do gráfico 4.32

Sistema com 10 ppm de inibidor	$R_s/$ $\Omega.\text{cm}^2$	$R_{ct}/$ $\Omega.\text{cm}^2$	$C_{dl}/$ $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$
70	9.74	1754	143
80	17.18	3338	119.1

O Gráfico 4.33 compara as taxas de corrosão obtidas para as duas temperaturas pelas técnicas de LPR e EIS após 24h do inibidor atuar. Ambas as técnicas mostram que a taxa de corrosão diminui com o aumento da temperatura, com eficiências de inibidor superiores a 98%.

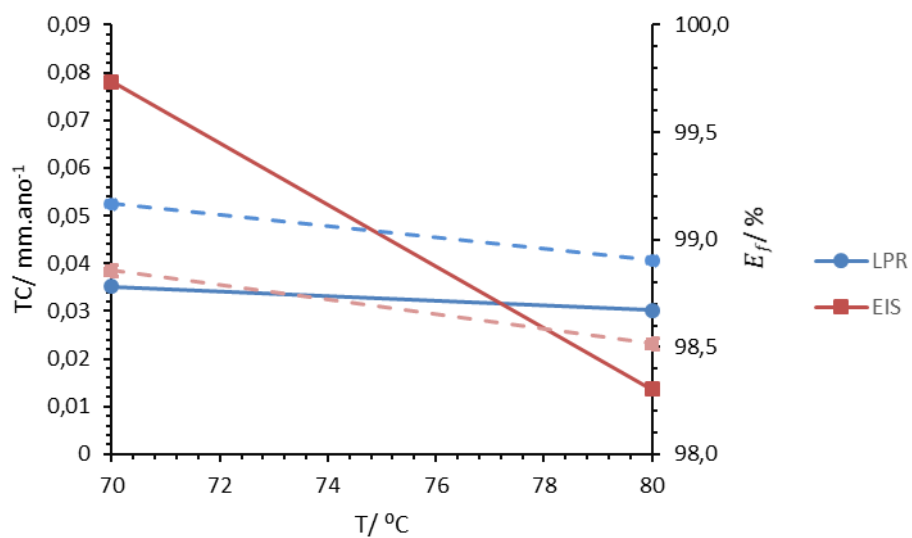


Gráfico 4. 33) Taxas de corrosão (____) obtidas pelas técnicas LPR e EIS para diferentes temperaturas e com 10ppm inibidor em solução; eficiência do inibidor (- - -).

5. Conclusões

Neste trabalho pretendeu-se estudar o filme protetor do aço-carbono, seja em brines inibidas ou não inibidas, e avaliar a eficiência de um inibidor comercial.

O circuito equivalente utilizado para modelar o sistema eletroquímico foi o mais simples, com a R_s em série com uma associação em paralelo de um condensador e da R_{ct} . Este modelo poderá não ser o mais adequado para a análise dos resultados por impedância eletroquímica.

Verificou-se que com o aumento da concentração de ferro em solução a taxa de corrosão do aço decresce. Para ambas as concentrações de ferro comprovou-se que o inibidor atuou a nível das reações anódicas e catódicas. As eficiências do inibidor retirados pelas técnicas de LPR e EIS, foram superiores a 93% para ambas as concentrações de ferro, observando-se também um decréscimo desta com o aumento da concentração de ferro.

No estudo da influência do fluxo, verificou-se que com o aumento da turbulência há um aumento da taxa de corrosão. Na presença de inibidor, as taxas de corrosão mais baixas foram obtidas para menores rotações, ao contrário do reportado por outros autores. Neste estudo também foi comprovada a ação do inibidor como sendo um inibidor misto. Ambas as técnicas utilizadas permitiram retirar eficiências de inibidor maiores que 99%, e que com o aumento das rotações essa eficiência não sofreu grandes alterações.

A influência da temperatura também foi estudada, e a taxa de corrosão aumentou com a temperatura até aos 70°C, diminuindo nos 80°C. O inibidor atuou como misto, bloqueando reações anódicas e catódicas. A eficiência de inibidor obtida por ambas as técnicas ultrapassou os 98%, mantendo-se muito similar.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

O circuito equivalente adotado nos ensaios por EIS para modelar o sistema eletroquímico foi o mais simples, uma vez que o equipamento e software usados não permitiram uma análise mais aprofundada do mecanismo de corrosão em estudo.

Esta técnica, aliada a softwares específicos permite retirar bastantes informações acerca dos mecanismos de corrosão.

Como trabalho futuro seria interessante realizar um estudo por EIS mais detalhado do mecanismo de corrosão na presença deste inibidor.

Outra técnica que poderia ser utilizada para este tipo de estudo é a Técnica de Varrimento com Eléctrodo Vibrante (SVET). Esta técnica eletroquímica permite conhecer as intensidades de corrente locais em superfície metálicas ativas imersas num eletrólito.

6. Relatório de custos, segurança laboratorial e cuidados ambientais

6.1. Relatório de custos

O custo deste projeto rondou os 6000 euros. Em reagentes foram gastos aproximadamente 1200 euros, em elétrodos e lixas o custou foi de 500 euros e em equipamentos e células aproximou-se de 4300 euros.

O custo dos equipamentos foi calculado admitindo uma amortização de 7 anos, enquanto que os elétrodos (referência e platina) e a célula de 3 anos.

Tabela 6. 1) Custo dos reagentes.

Reagentes	Preço/kg (€)	Quantidade utilizada (kg)	Custo (€)
NaCl	2.05	4.3427	8.90
KCl	11.90	0.1267	1.50
CaCl ₂ .6H ₂ O	15.00	1.4387	21.58
MgCl ₂ .6H ₂ O	14.90	1.2061	17.97
BaCl ₂ .2H ₂ O	16.30	0.0007	0.01
SrCl ₂ .6H ₂ O	36.40	0.0306	1.11
Na ₂ SO ₄	8.90	0.2442	2.17
NaBr	16.66	0.0178	0.29
NaHCO ₃	9.20	0.0079	0.07
FeCl ₂ .4H ₂ O	18.40	0.0244	0.44
NaCH ₃ CO ₂	17.25	0.0009	0.01

Reagente	Preço/garrafa(€)	Garrafas utilizadas	Custo (€)
CO ₂	360.85	3	1082.55

Tabela 6. 2) Custo dos elétrodos.

Elétrodos e Lixas	Preço/unidade (€)	Quantidade utilizada (unidade)	Custo (€)
Lixas	2.00	24	48.00
Elétrodos trabalho	25.00	8	200.00
Eléttrodo referencia	114.71	2	50.88
Eléttrodo auxiliar	478.55	2	212.66

Tabela 6. 3) Custos dos equipamentos.

Equipamentos	preço/unidade (€)	Quantidade utilizada (unidade)	Custo (€)
Potenciostato Pine	6112.72	2	1164.28
Potenciostato Voltalab	3000.00	1	285.71
ECR (motor)	8768.94	2	1670.28
Banho de circulação	2688.49	1	256.09

Tabela 6. 4) Custo da célula

Células	preço/unidade (€)	Quantidade utilizada (unidade)	Custo (€)
1L com uma camisa de água e válvula de drenagem	1702.71	2	756.66

6.2. Segurança Laboratorial e Ambiental

No decorrer deste trabalho foram utilizados compostos tóxicos para o ambiente, nomeadamente o inibidor de corrosão. Tanto este como os outros reagentes foram manipulados de acordo com as suas regras de segurança.

Os resíduos obtidos durante os ensaios foram tratados/eliminados de acordo com as regras de segurança e ambiente do ISQ. Por norma o ISQ recorre aos serviços das seguintes empresas: ECODEAL – Gestão Integral de Resíduos Industriais, S.A. e Carmona, S.A..

As regras de segurança do laboratório foram cumpridas durante todo o trabalho, tais como, o uso de luvas, bata, óculos, máscara e calçado próprio, desde a preparação de soluções até ao manuseamento de materiais e equipamentos.

As fichas de segurança dos reagentes utilizados encontram-se em anexo, e contêm a classificação da substância, palavras-sinal, pictogramas, declarações de perigo, precauções e cuidados a ter na utilização destes produtos.

7. Bibliografia

- [1] www.api.org acedido a 03/2016
- [2] M. B. Kermani, A. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium, *Corrosion*, 59, 659, (2003)
- [3] www.goldbook.iupac.org acedido a 03/2016
- [4] ISO 8044, Corrosion of metals and alloys -- Terms and definitions, (1989)
- [5] MAREK, M.I. Fundamentals of Corrosion: Introduction, ASM Handbook, 4^a ed.: Corrosion, 13, (1992)
- [6] GENTIL, V. Corrosão, 2ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, (1983)
- [7] J.Correia, Corrosão e Estabilidade de Materiais, (2014)
- [8] M.B. Kermani, L.M. Smith, eds., CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production—Design Considerations, European Federation of Corrosion Publication no. 23 (London, U.K.: Institute of Materials, 1997).
- [9] J. L. Crolet, N. Thevenot, S. Netic, Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers, *Corrosion*. 1998, 54, 194, (1998)
- [10] S. Netic, Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A Review. *Corrosion science*, 49, 4308, (2007)
- [11] J.O.M. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Journal of Pure and Applied Electrochemistry*, 4, 325, (1961)
- [12] T. Hurlen, S. Gunvaldsen, R. Tunold, F. Blaker, P.G. Lunde, Effects of carbon dioxide on reactions at iron electrodes in aqueous salt solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 180, 511, (1984)
- [13] C. DE WAARD, D. E. MILLIAMS, Carbonic Acid Corrosion of Steel, *Corrosion*, 31, 177, (1975)
- [14] K. Videm, Fundamental studies aimed at improving models for prediction of CO₂ corrosion, in: Proceedings from 10th European Corrosion Congress, Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Institute of Metals, 1, 513, (1993)
- [15] S. Netic, N. Thevenot, J.L. Crolet, Electrochemical properties of iron dissolution in CO₂ solutions - basics revisited, Corrosion/96, paper no. 3, (Houston, TX: NACE International, 1996)
- [16] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.G. Tremaine, Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4, Corrosion/89, paper no. 464 (Houston, TX: NACE International, 1989).
- [17] S.Netic, J. Postlethwaite, S. Olsen, An electrochemical model for prediction of CO₂ Corrosion, Corrosion/95, paper no. 131 (Houston, TX: NACE International, 1995)

- [18] L.G.S. Gray, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine, Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide, *Corrosion*/90, paper no. 40 (Houston, TX: NACE International, 1990)
- [19] E. Gulbrandsen, K. Bilkova, Solution Chemistry effects on Corrosion of Carbon Steels in Presence of CO₂ and Acetic Acid, *CORROSION*/2006, Paper no. 364, Houston, TX: NACEInternational, 2006)
- [20] B. Mishra, S. Al-Hassan, D. L. Olson, M. M. Salama, Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, *Corrosion*, 53, 852, (1997)
- [21] J. L. Crolet, N. Thevenot, A. Dugstad, A. Role of Free Acetic Acid on the CO₂ Corrosion of Steels. NACE International, (1999)
- [22] J.L. Crolet, Corrosion in oil and gas production, in corrosion and anticorrosion, eds. G. Beranger, H.Mazille (Paris, France: Hermes science, 2002).
- [23] C. A. Palacios, J. R. Shadley, Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO₂-Saturated NaCl Brine, *Corrosion*, 1991, 122, (1991)
- [24] A. Dugstad, Formation of Protective Corrosion Films during CO₂ Corrosion of Carbon Steel, Eurocorr 1997, Conf. of European Federation of Corrosion, held Sept. 22-25 (London, U.K.: Institute of Materials, 1997).
- [25] R.H. Hausler, H.P. Gaddart, eds., *Advances in CO₂ Corrosion*, vol. 1 (1985) and 2 (1986) (Houston, TX: NACE)
- [26] J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E. Dayalan, E.F. Rybicki, G. Vani, "Modeling CO₂ Corrosion of Carbon Steels in Pipe Flow," *CORROSION*/95, paper no. 118 (Houston, TX: NACE, 1995)
- [27] B. POULSON, Advances in understanding hydrodynamic effects on corrosion. *Corrosion science*, 35, 655, (1993)
- [28] K. Videm, A. Dugstad, L. Lunde, "Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel, *CORROSION*/94, paper no. 14 (Houston, TX: NACE, 1994).
- [29] A. Dugstad, L. Lunde, K. Videm, "Influence of Alloying Elements upon the CO₂ Corrosion Rate of Low-Alloyed Carbon Steels," *CORROSION*/91, paper no. 473 (Houston, TX: NACE, 1991).
- [30] BRUNETTI, F. *Mecânica dos fluidos*. 2 ed. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2008.
- [31] www.grupomec.tripod.com acedido a 03/2016
- [32] Manual do ECR (Pine Research Instrument)
- [33] M. Eisenberg; C. W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 101, 306, (1954)
- [34] D. R. Gabe, Rotating Cylinder Electrode. *J. Appl. Electrochem.* 4, 91, (1974)

- [35] ASTM G 170-06, Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory (2006)
- [36] K. D. Efird, E. J. Wright, J.A. Boros, T. G. Hailey, Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests. *Corrosion*. 49, 992, (1993)
- [37] D. C. Silverman, The Rotating Cylinder Electrode for Velocity-Sensitive Corrosion – A Review, *Corrosion*. 60, 1003, (2004)
- [38] D. C. Silverman, Technical Note: Conditions for Similarity of Mass-Transfer Coefficients and Fluid Shear Stresses between the Rotating Cylinder Electrode and Pipe, *Corrosion*. 61, 515, (2005)
- [39] www.pfonline.com acedido a 04/2016
- [40] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/57255. Available from: <http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>
- [41] B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review, *Progress in Organic Coatings*, 9, (1981)
- [42] H.M. Abd El-Lateef et al, Corrosion Protection of Steel Pipelines Against CO₂ Corrosion-A Review, *Chemistry Journal*, 2, 52, (2012)
- [43] www.chemspider.com acedido a 09/2016
- [44] WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo, Edusp, 2003.
- [45] Linear Polarization Resistance and Corrosion Rate, Pine Research (2016)
- [46] João Salvador, Curso de EIS 2007, Instituto Superior Técnico (2007)
- [47] Manual Princeton Applied Research, Application Note AC-1
- [48] F. Farel, A. Ramirez, Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steels Through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5, 797, (2010)
- [49] J. Zhao, H. Duan, R. Jiang, Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and Gemini surfactant in H₂S and CO₂ saturated brine solution, *Corrosion Science*, 91, 108, (2015)
- [50] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, Harmonic analysis of carbon dioxide corrosion, *Corrosion Science*, 44, 1213, (2002)
- [51] Rosli, N. (2015). The Effect of Oxygen in Sweet Corrosion of Carbon Steel for Enhanced Oil Recovery Applications. (Electronic Thesis or Dissertation). Retrieved from <https://etd.ohiolink.edu/>
- [52] www.pucrs.br acedido a 05/2016


- [53] Makarenko, V.D., Shatilo, S.P., Gumerskii, K.K. Chem Petrol Eng, 36, (2000)
- [54] www.api5lx.com acedido a 03/2016
- [55] B. R. Cardoso, F. W. Comeli, R .M. de Santana, H. C. Furtado, M. Lisboa, L. H. de Almeida, Microstructural Degradation of Boiler Tubes Due to the Presence of Internal Oxide Layer, *Journal of Materials Research and Technology*, 1, 109, (2012)
- [56] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International (1991)
- [57] ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, (2004)
- [58] João Salvador, Degradação e Protecção de Materiais- Trabalhos de Laboratório, Instituto Superior Técnico (2014)
- [59] W. Sun, K. Chokshi, S.Nesic, Iron Carbonate Scale Growth and the Effect of Inhibition in CO₂ Corrosion of Mild Steel. NACE International (2005)
- [60] M. E. Olvera-Martínez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca, CO₂ corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 35, 19, (2015)
- [61] D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez, Inhibitors performance in CO₂ corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, *Corrosion Science*, 47, 735, (2005)
- [62] C. Cao, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corrosion Science*, 38, 12, (1996)
- [63] F. Farelàs, M. Galicia, B. Brown, S. Nesic, H. Castaneda, Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS, *Corrosion Science*, 52, 509, (2010)
- [64] G. Gao, C. H. Liang, 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass, *Corrosion Science*, 49, 3479, (2007)
- [65] P. Morales-Gil, G. Negrón-Silva, M. Romero-Romo, C. Ángeles-Chávez, M. Palomar-Pardavé, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta*, 49, 4733, (2004)
- [66] Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Daud, A. R., Takriff, M. S., Kamarudin, S. K., & Muhamad, N. Stability of layer forming for corrosion inhibitor on mild steel surface under hydrodynamic conditions. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 707, (2009)
- [67] WEAST, R. C. Handbook of Chemistry and Physics, 51ed., EUA, The Chemical Rubber CO, (1970)

- [68] T. Hara, H. Asahi, Y. Suehiro, H. Kaneta, Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments, *Corrosion*, 56, 860, (2000)
- [69] J. L. Mora-Mendoza, J. G. Chacon-Nava, G. Zavala-Olivares, M. A. González-Núñez, S. Turgoose, Influence of Turbulent Flow on the Localized Corrosion Process of Mild Steel with Inhibited Aqueous Carbon Dioxide Systems, *Corrosion*. 58, 608, (2002)
- [70] D.M. Ortega-Toledo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M.Casales, A.Caceres and L. Martinez, Hydrodynamic Effects on the CO₂ Corrosion Inhibition of X-120 Pipeline Steel by Carboxyethyl-imidazoline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 778, (2011)


8. Anexos


Anexo A – Fichas de Segurança dos Reagentes

Nome	Cloreto de Potássio
CAS	7447-40-7
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de Cálcio Hexahidratado
CAS	7774-34-7
Classificação da Substância	irritação ocular (Categoria 2)
Pictograma	
Palavra sinal	Atenção
Declaração de Perigo:	
H319	Provoca irritação ocular grave
Declaração de precaução:	
P280	Usar proteção ocular/ proteção facial.
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
P337 + P313	Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de Magnésio Hexahidratado
CAS	7791-18-6
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de Bário Dihidratado
CAS	10326-27-9
Classificação da Substância	Toxicidade aguda, Oral (Categoria 3), Toxicidade aguda, Inalação
Pictograma	
Palavra sinal	Perigo
Declaração de Perigo:	
H301	Tóxico por ingestão
H332	Nocivo por inalação.
Declaração de precaução:	
P261	Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P301 + P330 + P331 + P310	EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO provocar o vômito. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/ médico.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de Estrôncio Hexahidratado
CAS	10025-70-4
Classificação da Substância	Lesões oculares graves (Categoria 1),
Pictograma	
Palavra sinal	Perigo
Declaração de Perigo:	
H318	Provoca lesões oculares graves.
Declaração de precaução:	
P280	Usar proteção ocular/ proteção facial.
P305 + P351 + P338 + P310	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/ médico.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras


Nome	Sulfato de Sódio
CAS	7757-82-6
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras


Nome	Brometo de Sódio
CAS	7647-15-6
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Bicarbonato de Sódio
CAS	144-55-8
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Acetato de Sódio
CAS	127-09-3
Classificação da Substância	Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de sódio
CAS	7647-14-5
Classificação da Substância	Esta substância não está considerada como perigosa de acordo com a legislação na União Europeia
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Cloreto de Ferro Tetra hidratado
CAS	13478-10-9
Classificação da Substância	Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4), Corrosão cutânea (Categoria 1B),
Pictograma	
Palavra sinal	Perigo
Declaração de Perigo:	
H302	Nocivo por ingestão.
H314	Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves
Declaração de precaução:	
P260	Não respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P280	Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial
P301 + P312 + P330	EM CASO DE INGESTÃO: Caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Enxaguar a boca.
P303 + P361 + P353	SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche
P304 + P340 + P310	EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/ médico
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras

Nome	Inibidor Comercial
CAS	-
Classificação da Substância	-
Pictograma	
Palavra sinal	Perigo
Declaração de Perigo:	
H302	Nocivo por ingestão.
H315	Provoca irritação cutânea.
H317	Pode provocar uma reação alérgica cutânea.
H318	Provoca lesão oculares graves
H412	Nocivo para organismos aquáticos com efeitos duradouros.
Declaração de precaução:	
P262	Não pode entrar em contacto com os olhos, pele ou roupa
P280	Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial
P305+P351+P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar
P501	Não deitar os resíduos no esgoto; eliminar o conteúdo/ recipiente enviando para local autorizado para a recolha de resíduos perigosos ou especiais.
EPI	Óculos de segurança, bata, luvas, máscaras